JAHRGANG IX
1931

NEUE FOLGE
BAND III

LIEFERUNG 3

MIKROCHEMIE

Internationales Archiv für deren Gesamtgebiet

Redigiert von

W. BÖTTGER, Leipzig / **F. EMICH**, Graz / **H. EPPINGER**, Freiburg i. Br. / **F. FEIGL**, Wien
H. LIEB, Graz / **F. PREGL** †, Graz / **R. STREBINGER**, Wien / **R. WASICKY**, Wien.

Unter Mitwirkung von:

E. Abderhalden-Halle, **H. V. Arny**-New York, **Y. Asahina**-Tokio, **G. Barger**-Edinburgh, **A. Benedetti-Pichler**-New York, **R. Berg**-Königsberg, **G. Bertrand**-Paris, **W. Biltz**-Hannover, **J. C. Bock**-Milwaukee, **E. M. Chamot**-Ithaca, **O. Dafert**-Wien, **G. Denigès**-Bordeaux, **J. Dubsky**-Brünn, **R. Eder**-Zürich, **S. Edlbacher**-Heidelberg, **R. Ehrenberg**-Göttingen, **G. Embden**-Frankfurt a. M., **H. v. Euler**-Stockholm, **B. Flaschenträger**-Leipzig, **E. Freund**-Wien, **A. Friedrich**-Wien, **O. Fürth**-Wien, **W. Geilmann**-Hannover, **W. C. de Graaf**-Utrecht, **H. Gravestein**-Delft, **H. G. Greenish**-London, **R. Grengg**-Wien, **F. L. Hahn**-Frankfurt a. M., **F. Haurowitz**-Prag, **L. van Itallie**-Leiden, **H. Jansch**-Wien, **S. Kakiuchi**-Tokio, **J. Kendall**-New York, **J. Kisser**-Wien, **G. Klein**-Wien, **H. Kleinmann**-Berlin, **P. D. C. Kley**-Delft, **F. Knoop**-Tübingen, **L. Kofler**-Innsbruck, **J. M. Kolthoff**-Minneapolis, **G. Lunde**-Stavanger, **K. L. Maljaroff**-Moskau, **A. Martini**-Rosario, **A. Mayrhofer**-Wien, **L. B. Mendel**-New Haven, **A. Miolati**-Padova, **H. Molisch**-Wien, **J. M. Nelson**-New York, **J. B. Niederl**-New York, **W. Nonnenbruch**-Prag, **F. Paneth**-Königsberg, **J. K. Parnas**-Lemberg, **V. Patzelt**-Wien, **W. Pauli**-Wien, **E. Philippi**-Innsbruck, **L. Pincussen**-Berlin, **D. Prianischnikow**-Moskau, **H. Pfibram**-Prag, **K. Rast**-Leverkusen, **P. Rona**-Berlin, **L. Rosenthaler**-Bern, **O. Ruff**-Breslau, **H. Schmalfuß**-Hamburg, **E. Schmitz**-Breslau, **N. Schoorl**-Utrecht, **F. Schulz**-Jena, **C. Schwarz**-Wien, **Y. Shibata**-Tokio, **H. Siedentopf**-Jena, **E. v. Skramlik**-Jena, **D. D. van Slyke**-New York, **A. Soltys**-Graz, **K. Spiro**-Basel, **E. Starkenstein**-Prag, **W. Stepp**-Breslau, **J. Stoklasa**-Prag, **J. Tillmans**-Frankfurt a. M., **A. Tschermak-Seysenegg**-Prag, **A. Tschirch**-Bern, **A. Viehoever**-Philadelphia, **C. Weygand**-Leipzig, **H. Winterstein**-Breslau, **O. Wintersteiner**-New York, **F. Zaribnicky**-Wien, **R. Zeynek**-Prag.

Inhalt:

	pag.
Originalabhandlungen:	
C. J. van Nieuwenburg: Systematical Qualitative Analysis by Means of Modern Drop Reactions	199
M. Haitinger: Ein lichtstarkes Fluoreszenzmikroskop	220
J. M. Korenman: Chinolin als mikrochemisches Reagens auf einige Schwermetalle	223
J. V. Tamchyna: Untersuchungen über Beziehungen zwischen Reaktionsempfindlichkeit und Molekülgröße bei organischen Reagenzien	229
Referate	242
Bücherschau	250
Varia	252

Mit acht Abbildungen im Text und einer Tafel.

Mikrochemie erscheint in zwangloser Folge — in Lieferungen von verschiedenem Umfange.

EMIL HAIM & CO.
WIEN UND LEIPZIG

Wir empfehlen beiliegenden Prospekt besonderer Beachtung

Institute for mechanical Precision

Established 1874 **JOS. NEMETZ** Established 1874

Vienna, V./1, Sonnenhofgasse Nr. 4. Telephon B-26-4-29.

Philadelphia 1221 Archstreet Pa. U. S. A.

Scales of Microchemistry

Scales Mikrohydrostatic

All Laboratory Apparatus and Reagents for microchemistry

Especially Reagents of **F. Feigl,** Indicators for the Determination of H-Jon Concentrations. Analytical Balances, Automatic Balances **Patent Nemetz,** Rider Carrier **Patent Nemetz,** Analytical Weights for Druggists, Jewelers, Bankers and other Commercial and Scientific Purposes.

Demand Catalogue Nr. 1928.

Originalabhandlungen.

Systematical Qualitative Analysis by Means of Modern Drop Reactions.

By C. J. van Nieuwenburg.

Laboratory of Analytical Chemistry of the Technical University: Delft, Holland.

(Eingelangt am 12. Dezember 1930.)

§ 1. Introduction.

In recent analytical litterature several highly sensitive and specific reactions, as a rule more or less on a microchemical scale, have been published. A great many of these are indeed exceedingly useful under special circumstances; nevertheless up to the present time only a few of them have entered into the customary courses of systematical qualitative analysis. The object we have had in view, has been to investigate, whether this aim may be reached by a sensible selection of the available reagents, when combined with a modified systematical course specially devised to this end. This paper gives the results turned into the complete scheme of a laboratory manual. It does not aim at all at the detection of traces. We are of opinion, that this is a problem wholly apart from ordinary qualitative analysis. Therefore we thought justified in restricting our investigations to the detection of constituents present for more than about 0,5%. Under these circumstances 100—200 mgr. of solid substance ought to be sufficient for a complete analysis. After some training 50 mgr. will do quite well. However this presupposes a thorough grinding and mixing of the substance.

Of course we had to make a more or less arbitrary choice of elements to be included in our system. We restricted ourselves to the following ions:

cations: Ag, $Hg_2^{\cdot\cdot}$, As, Sb, Sn, $Hg^{\cdot\cdot}$, Pb, Cu, Cd, Bi, Al, Cr, Fe, U, Ni, Co, Mn, Zn, Mg, Ba, Sr, Ca, K, Na and $NH_4^{\cdot}$;

anions: Cl', Br', J', CN', CNS', SO_4'', SiF_6'', NO_2', NO_3', $HCOO'$, CH_3COO', SO_3'', S_2O_3'', S'', CO_3'', BO_2', PO_4''' and SiO_2.

We are fully aware of the didactical and practical advantages of the customary preliminary examination by dry analysis, especially by the blowpipe tests. Therefore we stuck to this procedure notwithstanding the fact, that in many cases the identification along the "wet" way is just as rapid and as a rule more convincing.

In our earlier experiments we tried quite a number of modern systematical separations[1]) without the use of hydrogen sulphide, however without sucess. We are convinced, that as yet no system has been devised, which enables us to work with the same accuracy and reliability as with the H_2S-method.

However we introduced some important alterations. In the first place, the sulphides of the Sn — Sb — As group are not dissolved, as is usual, in $(NH_4)_2S_n$, but in KOH, avoiding in this way the excess of sulphur from the polysulphide treatment. Contrary to what might be expected, HgS is practically insoluble in this solvent. On the other hand SnS is only very slowly dissolved, so that it is necessary to oxidize beforehand $Sn^{\cdot\cdot}$ to $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ with bromine water. In the second place we split up the old ammoniumsulphide group into a new ammonia group (Al, Cr, Fe, U) and a new curtailed ammoniumsulphide group (Ni, Co, Mn, Zn). This made it possible to considerably reduce the number of subdivisions and filtrations. And finally we brought together magnesium and the alkaline earthes by expelling the excess of ammonium

[1]) Among others: VORTMANN, Monatsh. f. Chem., 1886, 418; Ztschr. analyt. Chem., **22**, 357 (1883); Allgem. Gang ohne Anwendung von H_2S; HANOFSKY-ARTMANN, Qualitative chem. Analyse, Verlag Deuticke, Leipzig-Wien; DONATH, Über den Ersatz des H_2S in der qualitativen Analyse; SCHIFF and TARUGI, Ber. **27**, 3437 (1894), **28**, 1204 (1895); RAWITSCH, Chem. Ztrlbl. 1899, I, 376; TRAPP, Ztschr. analyt. Chem., **51**, 475 (1912); ORLOWSKI, Ztschr. analyt. Chem., **22**, 357 (1883); SELVATICI, Chem. Ztrlbl. 1910, I, 1290; ZETTNOW, Pogg. Ann. 1867, 324; ALMKVIST, Ztschr. anorg. Chem., **103**, 221 (1918); PAMFIL Mon. scient. (4), **24**-II, 641 (1910), J. Chem. Soc. **100**, 2, 1030 (1911), Ztschr. analyt. Chem., **51**, 492 (1912); MACCHIA, Ztschr. analyt. Chem., **72**, 181 (1927); GUTZEIT, Thèse Univ. Genève 1929.

salts and evaporating and gentle heating with ammonium carbonate, which leaves these constituents as compounds insoluble in water, whereas the alkalies are easily extracted.

Another new feature is the precipitation of aluminium and zinc from their alkaline solutions by neutralization unto pH = 8,5, using thymolblue as an indicator (blue-yellow). Experience taught us that under these circumstances the precipitation is practically complete, the amount of Al and Zn staying in solution being of the order of magnitude of only 0,2 resp. 2 mgr. per L., which is wholly negligible. Moreover the minimum in the curve representing the relation between pH and the amount in solution is exceedingly flat, so that a small error in the endpoint is of no importance.

In many cases a tedious filtration has been replaced with success by the use of a centrifuge. Besides considerably reducing the duration of an analysis, this instrument has the extra advantage for students of forcing them to work on small quantities of substance.

We have always born in mind, that our chief aim is the improvement of the ultimate identification of the constituents. Therefore we did not stop, when the formation of some precipitate was, strictly speaking, conclusive. In the old method there are too many places, where small amounts of impurities, owing to the unavoidable incompleteness of every separation, may lead an inexperienced student on a false track. As a rule we succeeded in finding a typical identification reaction, specific in the group, where it is employed, and of a sufficiently "glaring" character, to remove any doubts and to strengthen the self-confidence, which is of the utmost psychological importance in qualitative analysis. When possible at all, the reactions are carried out on the porcelain drop plate on a microchemical scale. We think this is not only an exceedingly handy and rapid procedure but moreover a great deal more elegant than the macrochemical test tube method.

§ 2. Identification reactions.

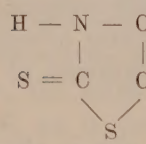
As stated above we compiled a set of reactions compatible with our system. We know very well, that reactions have been des-

cribed in litterature, which may be more specific or more sensitive in special cases. Only this is a "set", which gave us satisfaction "as a whole" and under the circumstances of the systematical separation.

I. Cations.

Silver. The fresh precipitate of AgCl is taken up in dilute HNO_3 on the drop plate and treated with an acetonic solution of the rhodanine-reagent. Red colour. With a trace of amylalcohol the colour is concentrated in the films of this substance. When the amount of silver is so small, that the yellow colour of the reagent hinders, the excess of reagent may be washed away with acetone.

The reagent is: dimethylamidobenzylidene-rhodanine.



and has been proposed by FEIGL[2])

Mercury gives the same reaction but cannot be present in the precipitate of AgCl, when this has been duly washed out. Its reaction is prevented by KCN. It is advisable to control the reagent from time to time by means of a blank with a very dilute silver solution.

Mercury. HgS is dissolved on the drop plate in a drop of bromine water, the excess of bromium taken away with sulfuric acid and phenol, and a very small drop of diphenylcarbazide solution added. When carefully neutralized with KOH, an intensive blue colour appears.

The reagent is $O=C[NH-NHC_6H_5]_2$ and has been advocated as an analytical reagent (also for chromates) by CAZENEUVE[3]). It is used in alcoholic solution. In alkaline solution it is of an exceedingly bright red colour, so that an excess of KOH must be carefully avoided.

Lead. The hydroxyde is converted into PbO_2 and this is detected by means of tetramethyldiamidodiphenylmethane. A sample of the hydroxyde or the sulphate is treated on the drop plate with NaOH and H_2O_2; the precipitate is changed

[2]) FEIGL, Ztschr. analyt. Chem., **74**, 380 (1928).

[3]) CAZENEUVE, J. Pharm. Chim. [6], **12**, 150 (1900); Comptes rend., **130**, 1478 (1900), **131**, 346 (1900); cf. ODDO, Gazz. chim. ital., **39**, I, 666 (1909), and FEIGL, Mikrochemie **1**, 12 (1923), and Ztschr. analyt. Chem., **62**, 370 (1923).

to dark brown; the supernatant liquid is then sucked away by means of a strip of filter paper, some crystals of NH_4Cl and a drop of dilute acetic acid added and finally a drop of the tetramethyl- etc. reagent, which turns into a bright blue colour.

The reagent, discovered by TRILLAT[4]) is $CH_2[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$. It will be oxidized by some peroxides, not by H_2O_2. The removal of the supernatant liquid is necessary however, because PbO_2 together with H_2O_2 is very easily decomposed in an acid solution. Bismuth gives the same reaction. Therefore this is removed by extraction with sulfuric acid.

Bismuth. To the suspension of the hydroxyde on the drop plate is added a drop of lead acetate and an excess of potassium stannite ($SnCl_2$ and excess of KOH). A black precipitate indicates Bi.

This is a modification by FEIGL and KRUMHOLZ[5]) of a well known reaction of VANINO. Large amounts of bismuth salts are readily reduced to Bi by K_2SnO_2. Lead acetate is not reduced (except after a very long time). However when traces of Bi are present the reduction of the lead ions is catalytically accelerated. So the formation of a precipitate of lead is an indication for the presence of Bi.

Copper. To the solution of $Cu^{\cdot\cdot}$ on the drop plate is added a drop of $ZnSO_4$ solution and then a solution of ammonium-mercurythiocyanate. The formation, after some time, of bluish-violet crystals indicates the presence of Cu. Very large amounts of chloride ions ought to be absent.

This reaction, a modification of a well known microchemical precipitation reaction by BEHRENS, has been described by MONTEQUI[6]). A white crystalline precipitate of zinc mercurythiocyanate is formed, but when traces of $Cu^{\cdot\cdot}$ are present (beforehand, not after the precipitate has once been formed!), the crystals are of a typical violet colour. The amount of $Cu^{\cdot\cdot}$ ought to be exceedingly small, otherwise greenish or black products will be formed.

Cadmium. A portion of the dried hydroxyde (or a Cd-salt with Na_2CO_3) is thoroughly mixed with freshly ground charcoal and heated in the sealed end of a small narrow glass tube. Cadmium metal is volatilized and condensed in the cold parts of the tube as a mirror with a brown oxide seam. Then a small crystal of sulphur is brought into the tube and heated again. The mirror turns into CdS, orange coloured when hot, yellow when cold.

---

[4]) TRILLAT, Comptes rend., **136**, 1205 (1903).

[5]) FEIGL and KRUMHOLZ, Ber., **62**, 1140 (1929).

[6]) MONTEQUI, Ann. Soc. Esp. Fisica Quim., **25**, 52 (1927); Chem. Zentrbl., (1927), **I**, 2453.

When carried out elegantly, this reaction, described by GEILMANN[7]), is very sensitive and specific, in fact the only specific reaction of Cd we know of. Zn will also volatilize more or less, but it will not turn into a yellow sulphide and gives no brown seam. The mixture in the glass tube and the whole of the tube itself must be dried before by very gentle heating.

A r s e n i c. The sulphide is evaporated to dryness with strong nitric acid in an ordinary test tube, all fumes of the acid expelled from the tube, zinc (pro analysi) and dilute HCl added; a wad of cotton wool, moistened with Pb acetate introduced into the upper end of the tube and the tube loosely covered with a disc of filter-paper on which a minute crystal of s i l v e r n i t r a t e. When As is present, the crystal first turns into yellow, then into black.

This is the old, well known reaction of GUTZEIT[8]). Arsenic volatilizes as AsH_3. The Pb acetate absorbs traces of H_2S, which might be evolved. The treatment of the sulphide with nitric acid is necessary, because the sulphide (like metallic arsenic) is not reduced with Zn and HCl.

A n t i m o n y. No really specific and sensitive reaction seems to be available. So we have to stick to the black deposit of metallic antimony when the solution in hydrochloric acid is reduced by means of tin[8a]).

T i n. A solution of stannous chloride (prepared by reduction of a stannic solution in HCl with aluminium shavings), when heated with a very dilute solution of c a c o t h e l i n e, turns the yellow colour of the reagent into brown-violet.

This reagent, advocated by DRYER and by GUTZEIT[9]), of unknown composition, is the product of nitration of brucine. It does not react with $Sb^{\cdots}$ and $Fe^{\cdots}$, which is of very great advantage. However H_2S gives the same reaction. So it is absolutely necessary to expel even the last traces of H_2S by effective boiling. We found, that aluminium „gries" practically always contained impurities, which

[7]) GEILMANN, Ztschr. anorg. Chem., **155**, 192 (1926).

[8]) H. GUTZEIT, Pharmaz. Ztg., **24**, 263 (1879).

[8a]) When reading the proofs of this paper I learned of the rhodamine B reaction of EEGRIWE as described by FEIGL in his new textbook „Tüpfelreaktionen etc.". This reaction makes it possible to show the presence of As, Sb, and Sn in the KOH extract without any further separation: As by reducing with Al and KOH and showing AsH_3 with solid $AgNO_3$; Sb by means of rhodamine B after oxidation with solid $NaNO_2$ and Sn after reduction with aluminium shavings and showing the presence of $Sn^{\cdots}$ by means of cacotheline.

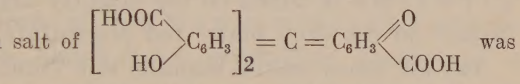
[9]) DRYER, Chem. News, 48, 257 (1883); GR. GUTZEIT, Thèse Univ. Genève, (1929).

interfered with the colour reaction. The shavings of commercially pure aluminium will do quite well.

Aluminium. A. A drop. of the $Al^{\cdots}$ solution is brought on a quantitative thick filter paper and a drop of alizarine-S solution added. When develloped over NH_3 fumes, a bright red colour appears always. When this is rinsed in a large excess of N/5 acetic acid on a watch glass, the colour disappears (turning into very pale yellow) when no $Al^{\cdots}$ is present. When $Al^{\cdots}$ was present however a brownish red stain remains.

This very sensitive reaction originated with ATACK[10]). The reagent is the sodium salt of alizarinesulfonic acid. Ferric salts interfere with this detection of Al; chromium salts, even in large excess, do not interfere.

B. To the solution of $Al^{\cdots}$ on the drop plate is added a drop of a concentrated solution of ammoniumacetate or some crystals of this salt. Then a drop of the ammonium salt of aurine-tricarbonic acid and finally a drop of ammoniumcarbonate. The presence of $Al^{\cdots}$ is indicated by a red-violet colour.

The reagent, the ammonium salt of  was

found by HAMMETT and SOTTERY[11]). Iron interferes with this reaction just as well. The excess of ammomium acetate serves to maintain an appropriate pH. As a rule we prefer the raction with alizarine-S, which is easier to perform.

Iron. The well known reaction with thiocyanate will do always.

Chromium. The hydroxyde is turned into chromate with KOH and bromine water, the solution is acidified with H_2SO_4, the excess of bromium is taken away with phenol and the presence of chromates indicated by means of a small drop of diphenyl-carbazide solution, which gives a bright violet colour.

For the reagent[12]): see under mercury. Many other oxidizing agents give the same raction. Only they cannot be present under the circumstances of our systematical course.

---

[10]) ATACK, Journ. Soc. Chem. Ind., **34**, 936 (1915).

[11]) HAMMETT and SOTTERY, Journ. Amer. chem. Soc., **47**, 142 (1925).

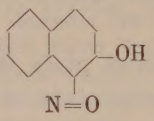
[12]) CAZENEUVE, Bull. Soc. Chim. fr. [3]; **23**, 701 (1900); Comptes rend., **131**, 346 (1900); Journ. Pharm. Chim. [6], **12**, 150 (1900); Chem.-Ztg., **24**, 684 (1900); WEBER, Ztschr. analyt. Chem., **41**, 569 (1902).

Uranium. The well known reaction with ferrocyanide solution will do as a rule. Ferric iron may be removed with KI and thiosulphate.

Cobalt. A. The aqueous solution is diluted with at least three volumes of aethylalcohol and some crystals of solid NH_4CNS are added on the drop plate: intensive blue colour.

This reaction of SKEY-VOGEL[13]) is very useful when ferric iron is absent. However iron may be made inoffensive by means of tartaric acid.

B. A drop of the cobalt solution is brought on thick quantitative filter paper and a drop of α-nitroso-β-naphtol is added. This causes a reddish-brown stain, which is not removed by 2N HCl.

The reagent is  and has been introduced by ILINSKY and VON KNORRE[14]).

Nickel and iron give the same stain, only they are removed by 2N HCl.

Nickel. A drop of an alcoholic solution of dimethylglyoxime is added to the slightly ammoniacal solution of the Nisalt on the drop plate: red precipitate.

This well known reaction originates with TSCHUGAEFF[15]). It is essential, that a precipitate should be formed. A red colour only may be caused by ferrous salts. As a rule cobalt is present at the same time. In that case it is advisable to make the solution alkaline, not with ammonia, but by means of an addition of tartaric acid, H_2O_2 and solid Na_2CO_3 (in this order!) . $Co^{\cdot\cdot}$ is than transformed into a pale green complex solution, in which the Ni-dimethylglyoxime colour is much more readily visible than in the pink $Co^{\cdot\cdot\cdot}$-NH_3-solution (FEIGL[16]).

Manganese. A. Add a drop of KOH to the manganese solution on the drop plate and take away the greater part of the liquid with a strip of filter paper. Then add a drop of benzidine acetate and acidify with an excess of dilute acetic acid: bright blue colour.

The reagent, the acetate of $H_2NC_6H_4—C_6H_4NH_2$, has been advocated for this special use, by FEIGL[17]). It turns into a blue colour with all sorts of oxidizing

[13]) SKEY, Ztschr. analyt. Chem., **7**, 250 (1868); VOGEL, Ber., **12**, 2314 (1879).

[14]) ILINSKY and VON KNORRE, Ztschr. analyt. Chem., **24**, 595 (1885); Ber. **18**, 699 (1885); ATACK, Journ. Soc. Chem. Ind., **34**, 641 (1915).

[15]) TSCHUGAEFF, Ber. **38**, 2520 (1905).

[16]) FEIGL, private communication.

[17]) FEIGL, Chem.-Ztg., **44**, 689 (1920).

agents, so we must be certain beforehand, that none of these are present. The reaction is very sensitive, but far from specific! Cobalt gives the same reaction, though less intensively. However the Co-reaction is hindered by tartaric acid, so that it is necessary to add some of this acid or a tartrate, when it is known, that Co is present. Large amounts of chloride ions interfere with this reaction, hence the precaution of sucking away the supernatant liquid.

B. On a small porcelain dish (or a bit of broken crucible) is brought a drop of the Mn^{++}-solution, a drop of $AgNO_3$, a small drop of concentrated phosphoric acid and some crystals of ammonium persulphate. After gentle heating the liquid turns pink.

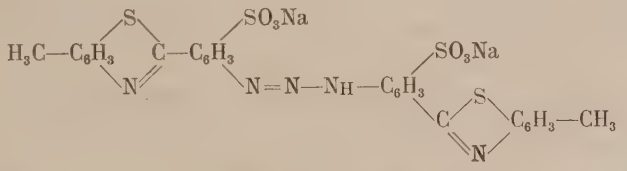
This is a modification (phosphoric acid in stead of sulfuric acid) of the well known reaction of MARSHALL and WALTERS[18]). The pink colour is due to the permanganate ion, which makes the reaction absolutely specific. Large amounts of chloride ions interfere with the oxidation. Small amounts do not hinder, because they are precipitated by the $AgNO_3$. The action of the $AgNO_3$ is of a catalytical nature. When the solution turns brown in stead of pink, a gentle stirring is advisable.

Zinc. To the zinc solution on the drop plate is added a trace of Cu^{++}-solution and a drop of ammoniummercurythiocyanate solution: a bluish-violet crystalline precipitate is formed.

See for the description of this reaction under copper.

Magnesium. The suspension of $Mg(OH)_2$ — or the carbonate or the phosphate — in an alkaline liquid is boiled with some drops of titan yellow. The precipitate is coloured a violet-red.

The reagent, also called "azidine yellow 5 G", is a condensation product of dehydrothio-p-toluidinesulfonic acid,



The reaction is not at all specific, but when no other constituents can be present, as in our system, it enables us to test for traces of magnesium in the presence of even a large excess of Ca, Sr and Ba. Ferric hydroxyde interferes

[18]) MARSHALL, Chem. News, **83**, 76 (1901); WALTERS, Chem. News, **84**, 239 (1901).

with the colour, so all the reagents, used in the preparation of the Mg-precipitate, must be free from iron! The reagent has been advocated by KOLTHOFF[19]). We prefer it to the diphenylcarbazide test for the same use, given by FEIGL[20]).

Baryum, Strontium and Calcium. Although some more or less typical colour reactions of the alkaline earthes have been described, we prefer the ordinary macrochemical separation.

In the main we use the separation according to BÖTTGER's well known textbook[21]). Ba is precipitated as a chromate, Sr by means of heating with a saturated solution of $CaSO_4$ and Ca by means of $K_4Fe(CN)_6$ and solid NH_4Cl after the removal of the excess of chromate, which oxidizes the ferrocyanide.

Potassium. The potassium solution is very slightly acidified by acetic acid and a drop of $Na_3Co(NO_2)_6$-solution is added. A yellow precipitate is formed.

This well known reaction of DE KONINCK[22]) is carried out on a microscopic object glass. Traces of Mg, Ca, Sr and Ba do not interfere, but ammonium salts give the same reaction. So it is absolutely essential, that these have been very completely removed. If necessary this can be repeated on the object glass itself. A slight opalescence of the liquid is no sufficient indication of potassium. The reagent is best stored as the solid salt and may be prepared according to the prescription of BIILMANN[23]). It should always be used in the cold!

Sodium. To the solution of the sodium salt, which ought to be not too dilute, is added an equal volume of a solution of uranylzincacetate. A pale yellow precipitate is formed after some minutes. The reaction is also conveniently carried out on an object glass.

It is essential, that the acetate solution is prepared exactly as described by KOLTHOFF[24]). If necessary, the sodium solution is concentrated in a porcelain dish. Too much contact with glass must be avoided, because this may bring sodium into the solution.

Ammonium. The ordinary procedure, by boiling the original substance with KOH and noting the smell and the reaction of a neutral litmuspaper, will do as a rule.

[19]) KOLTHOFF, Chem. Weekbl., **24**, 254 (1927); Biochem. Ztschr., **185**, 344 (1927).

[20]) FEIGL, Chem. Ztg., **47**, 326 (1923); Mikrochemie **2**, 186 (1924); Ztschr. analyt. Chem., **72**, 113 (1927).

[21]) BÖTTGER, Qualitative Analyse, Verlag Engelmann, Leipzig.

[22]) DE KONINCK, Ztschr. analyt. Chem., **20**, 390 (1881).

[23]) BIILMANN, Ztschr. analyt. Chem., **39**, 284 (1900).

[24]) KOLTHOFF, Ztschr. analyt. Chem., **70**, 397 (1927); Chem. Weekbl., **26**, 294 (1929); KOLTHOFF and BARBER, Journ. Amer. chem. Soc., **50**, 1625 (1928).

For traces of NH_4, the vapours evolved with KOH, should be taken up in water and tested with NESSLER's reagent. This is prepared by treating a $HgCl_2$-solution with no more KI than is necessary to redissolve the precipitate.

II. Anions.

As yet the number of available specific colour reactions of anions seems to us insufficient to build on it a new system for their detection. Therefore we restrict ourselves to the very useful and elegant reactions given by FEIGL for the detection of silicates, fluorides and sulphides.

Silicic acid. The reaction of FEIGL and KRUMHOLZ[25]) is restricted to soluble, and indeed dissolved, silicic acid. To a very dilute solution of this acid, are added some very small crystals of ammonium molybdate and some drops of dilute nitric acid, enough to acidify the solution. This mixture is heated to boiling. When silicic acid was present, a yellow colour appears. The solution is now cooled and some drops of benzidine acetate and solid sodium acetate are added. The colour turns into a deep blue.

The blue colour is due to a blue molybdenum compound and a blue oxidation product of benzidine. The reaction is hindered considerably by the presence of chlorideions, so these are better avoided. It is essential that the whole treatment is carried out in a test tube of really resistive glass, which does not yield silicic acid to the solution. Therefore a blank test is always advisable! Phosphoric acid gives the same reaction; not however when oxalic acid is added. On the other hand, the SiO_2-reaction is hindered by the presence of tartaric acid, whereas the PO_4'''-reaction is not. In both cases, it is necessary to use an extra large dose of solid sodium acetate.

Insoluble SiO_2, as for instance in mineral silicates, may be detected by decomposing the silicates by fusion with solid NaOH on a nickel crucible lid, as advocated some years ago by the author[26]), and taking up the product of fusion in water. In this solution, the silicid acid is soluble and may be detected as described above. However, chromates, manganates and indeed a great many other oxidizing substances give the same colour reaction with benzidine. Therefore we prefer another procedure for the detection of mineral silicic acid:

Mineral silicic acid. A small sample of the substance is heated in a lead crucible with very little solid sodium fluoride

[25]) FEIGL and KRUMHOLZ, Ber. **62**, 1138 (1929).

[26]) VAN NIEUWENBURG and DINGEMANS, Chem. Weekbl., **25**, 266 (1928).

and some drops of strong (and pure) sulfuric acid. The crucible is covered with a cellon plate (of course n o t with a glass plate!), from which is hanging (in the crucible) a large drop of water. This takes up the SiF_4 and turns it into soluble silicic acid. The drop is transferred into a test tube and treated as above.

This is an imitation of the FEIGL-reaction for fluorides given hereafter. The heating should be very gentle, but thorough mixing is essential.

F l u o r i n e. The fluoride is thoroughly mixed with finely ground quartz and heated in a lead crucible with some drops of strong (and pure) sulfuric acid. The crucible is covered with a watch glass, from which is hanging (in the crucible) a large drop of water. This takes up the SiF_4 and turns it into soluble silicic acid. The drop is transferred into a suitable test tube and treated as described above. When SiO_2 proves to be present in the solution, this is an indication for the presence of fluorine in the original sample.

This elegant reaction of FEIGL[27]) surpasses all other fluorine reactions in sensitivity and is moreover absolutely specific. It is advisable to use indeed quartz powder, and not amorphous silica, because the latter may give rise to the formation of $SiOF_2$, which is n o t volatile, in stead of SiF_4.

As a great many fluorine compounds in mineral products are not decomposed by sulfuric acid, it is necessary to decompose these substances by fusing them with solid NaOH on a nickel crucible lid. The product of fusion is then treated as described above.

S u l p h i d e s. A dilute solution of s o d i u m a z i d e (NaN_3) does not appreciably react with a solution of i o d i n e in KI. When however a trace of solid sulphide is present, the reaction is catalytically accelerated and a lively evolution of nitrogen is observed.

This reaction has also been described by FEIGL[28]) and is exceedingly sensitive. It may be studied with success under the microscope, especially for the detection of minute particles of sulphides in thin sections or polished surfaces of mineral products. It must be born in mind however, that it is not quite specific, as for instance thiosulphates and thiocyanates have the same effect, and moreover some crystalline mineral sulphides do n o t show the reaction (see the original litterature of FEIGL).

[27]) FEIGL and KRUMHOLZ, Ber. **62**, 1138 (1929).

[28]) FEIGL, Ztschr. analyt. Chem., **74**, 369 (1928).

§ 3. Course of systematical analysis.

I. Preliminary examination.

It is carried out with the original sample and includes:

a. Heating in a narrow tube of hard glass. Attention should be paid to vapours, sublimates, carbonization, changes of colour.

b. The borax bead in an oxidizing and a reducing flame.

c. The flame colour.

d. Testing with strong sulfuric acid in a small test tube. Attention should be paid to the evolution of gases and vapours. The original substance is then prepared for the systematical analysis. This includes:

a. Boiling with a sodium carbonate solution. Test the solution for:

1. Oxalates, with $CaCl_2$ and acetic acid. When these are present, they are removed by heating to beginning red heat.

2. Complex cyanides by acidifying with HCl and adding $FeSO_4$ and $FeCl_3$: blue colour. When these are present, they are removed by boiling with strong sulfuric acid.

b. Test for SiO_2 and fluorine. When SiO_2 is present, it is removed by evaporating with HCl to absolute dryness and taking up in dilute HCl. Fluorine is removed by heating with strong sulfuric acid.

c. Bringing the substance into solution:

1. Extraction with water. Add HNO_3 to a part of the solution for the detection of insoluble acids, polysulphides, sulphosalts etc.

2. Extraction with dilute and concentrated hydrochloric acid.

3. Evaporation to dryness with aqua regia; take up in dilute HCl.

The solution only is examined as described hereafter. It should contain no or only small amounts of nitric acid or other strongly oxidizing agents.

II. Testing for cations.

A. When no HCl has been used for dissolving the sample, then HCl is added and heated to boiling. Ag and $Hg_2^{\cdot\cdot}$ are precipitated. These are removed by filtration and carefully washed with hot

water ($PbCl_2$). The filtrate is treated as sub B. The residue is treated on the filter with ammonia. The filtrate is slightly acidified by HNO_3. A white precipitate is AgCl. It is identified by means of the rhodanine-reagent. Hg_2Cl_2 is turned black on the filter.

B. The filtrate of the HCl-group is treated with no more than the required amount of bromine water ($Sn^{\cdot\cdot} \rightarrow Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$); the excess is expelled by boiling. The acidity is lowered or increased to the equivalent of about 2 N HCl, and H_2S is passed over the hot solution for 5 minutes. Then dilute to about 0,2 N HCl and pass over again the H_2S for 15 minutes. A precipitate is collected on a small filter, washed with water containing some H_2S, extracted in a small porcelain dish with hot 2 N KOH, and filtered. The filtrate contains $As^{\cdot\cdot\cdot}$, $Sb^{\cdot\cdot\cdot}$ and $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$.

It is carefully neutralized, using methyl red as an indicator, an equal volume of strong HCl (s. g. 1,19) added and heated (no boiling). As_2S_3 (and some sulphur) precipitates. The presence of As_2S_3 besides large amounts of sulphur can be shown by means of gasoline: the sulphide collects in the gasoline layer or at the boundary surface, sulphur in the aqueous layer. As_2S_3 is identified by the AsH_3-reaction on silver nitrate.

The solution after the HCl treatment contains $Sb^{\cdot\cdot\cdot}$ and $Sn^{\cdot\cdot}$. The hydrogen sulphide is effectively expelled by boiling and the solution divided into two parts. To one portion is added some tin. Black stains on the tin or black flakes indicate Sb. The other portion is reduced by means of Al shavings; when the evolution of gases has nearly come to end, the liquid is filtered and tested for $Sn^{\cdot\cdot}$ with cacotheline[29]).

The residue of the KOH extraction contains HgS, PbS, CuS, CdS and Bi_2S_3. It is extracted with HNO_3 1 : 1 and filtered. HgS remains as a residue. It is identified by means of diphenylcarbazide. Pb, Cu, Cd and Bi are dissolved by the HNO_3 treatment. The solution is divided into two parts.

One part is treated with an excess of NH_3. A blue solution indicates Cu. It is identified with zinc sulphate and ammonium-mercurythiocyanate. A precipitate with NH_3 may be Pb and Bi.

[29]) See note under Antimony in § 2.

The precipitate is centrifuged and Bi identified in a part of it with potassium stannite and lead acetate. The rest of the precipitate is treated in the centrifuge tube with some drops of dilute H_2SO_4 (to extract all the Bi present) and some water, centrifuged again and washed twice with very dilute H_2SO_4. A residue is $PbSO_4$. It is identified by treating it in the tube with KOH and H_2O_2, washing out twice again and testing on the drop plate with tetramethyldiamidodiphenylmethane.

The other part is treated with an excess of KOH. A precipitate is dried (after centrifuging) and tested for Cd by means of the GEILMANN reaction.

C. The filtrate of the H_2S-group is boiled for expelling the excess of H_2S. A small portion of it is tested for phosphoric acid by means of the molybdate reagent. When this should prove to be present, it is removed by one of the well known ways. When not, then some bromine water is added (no more than necessary), the excess removed by boiling, ammonia and ammoniumchloride added and gently heated (not boiled!). Al, Cr, Fe, U and perhaps some Mn are precipitated. These are filtered off and extracted on the filter with a hot solution of ammoniumcarbonate. Only U goes into solution. It is identified by acidifying with HCl, boiling out the CO_2 and testing with ferrocyanide.

The residue of the $(NH_4)_2CO_3$ treatment is extracted on the filter with hot 2 N KOH. The solution contains Al. It is neutralized with HCl unto $p_H = 8{,}5$, using thymolblue as an indicator. A precipitate ought to be $Al(OH)_3$. It is identified by centrifuging it out, dissolving in some drops of dilute HCl and testing with alizarine-S. The residue of the KOH extraction contains $Cr^{\cdots}$ and $Fe^{\cdots}$. $Fe^{\cdots}$ is identified with HCl and KCNS, $Cr^{\cdots}$ with diphenylcarbazide after oxidation.

D. To the filtrate of the NH_3-group is added ammoniumsulphide. Ni, Co, Mn and Zn will be precipitated. These are filtered out and dissolved again in as little conc. HCl as possible. When necessary, some H_2O_2 may be added. The greater part of the acid is removed by nearly evaporating and taking up in water. This solution is tested for:

1. Co with aethylalcohol and solid NH_4CNS.
2. Ni with ammonia and dimethylglyoxime.
3. Mn with KOH and benzidine acetate (and tartaric acid, when Co was present) or with silver nitrate, phosphoric acid and ammonium persulphate.
4. Zn by boiling for three minutes with a 30% solution of NaOH (when Co was present, then add moreover some H_2O_2), filtering when a precipitate of Co, Ni or Mn is formed and neutralizing the filtrate with HCl unto p_H=8,5,using thymolblue as an indicator. A precipitate ought to be $Zn(OH)_2$. It is identified by centrifuging it out, washing once with water, taking up in some drops of dilute H_2SO_4 and testing with a trace of $CuSO_4$ and ammoniummercurythiocyanate.

E. The filtrate of the $(NH_4)_2S$-group is acidified with acetic acid and H_2S removed by boiling. (When necessary a precipitate of NiS is filtered off. When Mn has been present it may be advisable to make the liquid ammoniacal again and precipitate the last traces of Mn with H_2O_2). The clear solution is now evaporated to dryness and gently heated to remove the NH_4-salts. The residue is thoroughly moistened with a concentrated solution of ammonium carbonate („pro analysi", free from iron) and evaporated and heated again till the fumes of NH_4-salts have completely disappeared (no unnecessary high temperature!). After cooling, the residue is taken up in water and filtered or centrifuged. Residue: see F. Filtrate: see G.

F. The residue of the water extraction is dissolved in a little dilute acetic acid, CO_2 boiled out, if necessary centrifuged from impurities (products of carbonization etc.) and divided into two unequal parts:

The smaller portion is tested for Mg by diluting and adding KOH. A white precipitate may be $Mg(OH)_2$. This is identified by boiling the suspension with some drops of titan yellow: the precipitate turns a violet-red.

The greater portion is tested for Ca, Sr and Ba. A small sample is tested for Ba by means of potassium bichromate and sodium acetate. When Ba proves to be present, the whole of the portion is treated in this way. Then centrifuge or filter and

add to the liquid first some NH_3, then amm. carbonate. When the NH_3 alone causes a precipitate to be formed ($Mg[OH]_2$), then also add some amm. acetate. Heat gently and centrifuge out the precipitate, $CaCO_3$ and $SrCO_3$. This is dissolved in as little dilute acetic acid as possible, and the solution divided into two parts:

One part is tested for Sr by heating with a saturated solution of $CaSO_4$.

The other part is tested for Ca by adding an excess of $K_4Fe(CN)_6$ solution and some solid NH_4Cl. Only very gentle heating, to prevent Sr from precipitating also[30]).

G. The aqueous extract of the product of evaporation and heating with amm. carbonate may contain K, Na, and traces of Mg and the alkaline earthes, which do not hinder. The solution is divided into two parts:

One part is tested for K by means of the $Na_3Co(NO_2)_6$ reaction.

The other part is tested for Na by means of the UO_2-Zn-acetate reaction.

H. Finally the original sample is tested for $NH_4^{\cdot}$ by boiling it carefully with KOH: smell and litmuspaper.

III. Testing for anions.

The preliminary examination and the testing for cations ought to have given sufficient evidence of the presence of fluorides, silicates, cyanides, phosphates, chlorates, oxalates and carbonizing organic anions. Moreover of the anions of As, Sb, Cr, Al, Zn etc. When these metallic anions are present, they are removed beforehand by means of H_2S and/or $(NH_4)_2S$.

The sample, thus prepared, is now boiled for a quarter of an hour with an excess of Na_2CO_3-solution and filtered. The filtrate contains all the anions, but it is tested only for part of them. Others are better detected in the original sample.

[30]) It is often advisable to test beforehand for Sr and Ba by means of a boiling $CaSO_4$-solution and flame colour. When both Ba and Sr are absent, the presence of Ca is shown with amm. oxalate in the acetic acid solution.

A. Small portions of the filtrate of the soda extraction are tested for:

a. Cl', Br', J', CN' and CNS' by adding HNO_3 and $AgNO_3$. When CN' or CNS' are present (CNS' detected with Fe''' and HCl), they are removed by heating the suspension of the silver salts on the steam bath for one hour with H_2SO_4 1 : 1. When a purely white residue remains, this is certain evidence of nothing but Cl'! When it is yellow, then part of the residue is decomposed by Zn and H_2SO_4, and the solution tested for:

J' with KNO_2 and chloroform.

Br', after oxidation of J' as above, with chlorine water and chloroform.

Another part of the residue is tested for Cl' (when Br' and/or J' were present) by boiling it for a quarter of an hour with a Na_3AsO_3 solution, filtering and proving the presence of Cl' in the filtrate by means of HNO_3 and $AgNO_3$.

b. SO_4'' (and SiF_6'') with $BaCl_2$ and HCl.

c. NO_2' and NO_3' by the well known reaction with $FeSO_4$ and H_2SO_4, both dilute (NO_2') and concentrated (NO_3'). It is always necessary to remove ClO_3', when present, by reduction with SO_2. Small amounts of NO_3' may be detected besides a large excess of NO_2' by removing the latter by means of NaN_3 and acetic acid and testing with brucine and conc. sulfuric acid.

d. Acetate and formiate, by distilling the solution with H_2SO_4 1 : 2. A distinctly acid distillate shows one or both of these anions. They are distinguished by: reducing power, smell and kakodyl test with the original sample. When SO_3'' is present, this ought to be oxidized beforehand with no more iodine water than is necessary.

B. The original substance is tested for:

a. SO_3'', S_2O_3'' and S'' together by the hepar test in a glass tube. They are distinguished by their behaviour towards H_2SO_4 1 : 2.

b. CO_3'' by treating with HCl and leading the gas into a solution of $Ca(OH)_2$. SO_3'', when present, is oxidized with bromine water.

c. borates by the flame colour. A small sample is thoroughly mixed with solid $KHSO_4$ and CaF_2 and brought into the outer

seam of the Bunsen flame. Exceedingly volatile green colour. May be identified with turmeric paper in the soda extract.

IV. Analysis of the residue insoluble in aqua regia.

May be present: SiO_2 and silicates, CaF_2, $BaSO_4$, $SrSO_4$, $PbSO_4$, SnO_2, Sb_2O_5, Al_2O_3, Fe_2O_3, Cr_2O_3 and the halogenides of silver. The analysis includes:

a. Blow pipe test on charcoal, using potassium oxalate as a flux.

Metallic beads: Ag, Pb, Sb, Sn: treat with conc. HNO_3 etc.

Hepar test: sulphates.

b. Flame colour, after heating in the reducing flame and moistening with HCl;

Ba: green; Sr: red.

c. Fusion with solid KOH on a nickel crucible lid. Extract with water and test for Sn, Sb, Al, Cr and SiO_2. When CrO_4'', MnO_4'' etc. are present, the original sample is tested for SiO_2 by way of SiF_4. Extract with HCl and test for Fe'''.

d. Fluorine test with quartz powder and H_2SO_4.

§ 4. List of reagents used.

We brought together the special reagents, which are not to be found among the customary desk and side shelf solutions, on a small separate table rack. The solutions are contained in 60 cc bottles provided with a pipette stopper. At first these carried ordinary rubber teats, but we had to replace them by small ends of rubber tubing closed with a cork, because they disintegrated very soon with alcoholic vapours. The solid reagents are contained in 60 cc wide neck stoppered bottles. The rack includes:

1. Hydrochloric acid; binormal.
2. Sulfuric acid; binormal.
3. Nitric acid; binormal.
4. Acetic acid; binormal.
5. Tartaric acid; 5%.
6. Oxalic acid; 5%.

7. Ammonia; conc.
8. Potassium hydroxide; binormal.
9. Sodium carbonate; 5%.
10. Hydrogen peroxide; 3%.
11. Bromine water; saturated.
12. Potassium ferrocyanide; 5%.
13. Sodium azide; $2^1/_2$%.
14. Iodine; 0,1 N in dilute KI.
15. Zinc sulphate; 10%.
16. Ammoniummercurythiocyanate; 30 g $HgCl_2$, 33 g NH_4CNS in 100 cc water.
17. Cupric sulphate; 0,5%.
18. Lead acetate; 4%.
19. Stannous chloride (with tin); 5%.
20. Zinc-uranyl-acetate (See litt. Kolthoff).
21. Cacotheline; 0,25% in water.
22. Thymolblue; 0,04% in alcohol.
23. Amylalcohol.
24. Phenol; 5% in water.
25. Rhodanine-reagent; 0,03% in pure acetone.
26. Diphenylcarbazide; 1% in alcohol.
27. Tetramethyldiamidodiphenylmethane; $^1/_2$% in alcohol + 5% acetic acid.
28. Dimethylglyoxine; 1% alcohol.
29. α-nitroso-β-naphtol; 0,2% in acetic acid and water 1 : 1.
30. Benzidine acetate; 1% in water and acetic acid to dissolve it.
31. Alizarine-S; 0,2% in water.
32. Aurinetricarbonic acid NH_4; 0,1% in water.
33. Titan yellow; 0,05% in alcohol.
34. Sodium acetate; solid.
35. Ammonium chloride; solid.
36. Ammonium persulphate; solid.
37. Ammonium thiocyanate; solid.
38. Ammonium molybdate; solid (!).
39. Sodium cobaltinitrite; solid (!).
40. Silver nitrate; solid.
41. Quartz powder.

§ 5. Conclusion.

This systematical course has been in operation with students in our laboratory for more than a year, and in our opinion, with success. When compared with the „old" method, the time, necessary for a complete qualitative analysis, has been reduced by at least 50% and moreover the results are decidedly better. We attribute this advantage in the very first place to the improvement of the identifications, which strengthens the self-confidence of the students.

Although bearing my name only, this paper is the result of the cooperation with many assistants. I wish to thank all of them most cordially and specially remember the careful investigations of Mrs. W. POMES-SCHOUTENS, Mr. G. F. VERHORST and Miss G. DULFER. My respectful and sincere thanks are also due to Dr. F. FEIGL of Vienna, for his personal guidance in the earlier stages of our investigations.

Summary.

A choice has been made between the great number of modern identification reactions, as a rule on a semi-microchemical scale. These are applied in a course of systemical qualitative analysis specially devised to this end. The result is laid down in the scheme of a laboratory manual, which has proved by experience to possess many advantages over the „old" method.

Ein lichtstarkes Fluoreszenzmikroskop.

Von **Max Haitinger** (Wien).

Vorläufige Mitteilung.

Aus dem II. Physikalischen Institut der Universität Wien (Spektroskopische Abteilung).

(Eingelangt am 29. Jänner 1931.)

Die Konstruktion der Quecksilberdampflampe in Verbindung mit dem Schwarzglasfilter hat eine Lichtquelle hoher Ultraviolett-Intensität zur Verfügung gestellt, welche neuerlich Anregung zu fluoreszenzanalytischen Untersuchungen gegeben hat. Selbstverständlich wurde von vielen Seiten diese Möglichkeit auch für die Zwecke der Fluoreszenzmikroskopie angewendet. Es wurde eine Reihe von Wegen angegeben, diese Lichtquelle für derartige Beobachtungen zu verwerten, darunter auch Improvisationen, bei denen dieses Ziel mit möglichst einfachen Mitteln erreicht werden sollte. Aber nicht bloß die Quecksilberlampe, sondern auch andere Lichtquellen, namentlich Bogenlampen mit Eisen- oder Nickeldochtkohlen, wurden hierfür dienstbar gemacht; ich habe mich selbst damit beschäftigt und habe eine billige Anordnung angegeben, welche die Quecksilberlampe zu benützen gestattet, die mich aber bei strengeren Anforderungen nicht vollkommen befriedigt hat[1]).

Eine wirklich befriedigende Anordnung läßt sich nur dann erzielen, wenn man eine Lichtquelle verwendet, die eine starke Ultravioletteemission mit großer Flächenhelligkeit verbindet; als solche kommt der elektrische Flammenbogen in Betracht; es sind auch schon längst Bogenlampen mit entsprechend imprägnierter Kohle für fluoreszenzmikroskopische Zwecke verwendet worden. Kohlenelektroden aber haben den Nachteil einer sehr starken Hitzeentwicklung im glühenden Krater und trotz reichlicher Imprägnie-

[1]) Mikrochemie **VIII**, 81 (1930).

rung mit Metallsalzen viel schwächerer Entwicklung des Ultraviolettspektrums als Metallelektroden selbst.

Ich habe versucht, auf Grund der Spektraltafeln[2]) das geeignetste als Metallelektrode im Bogen verwendbare Metall zu suchen und finde — abgesehen von praktisch nicht zugänglichen Metallen — daß Eisen infolge seines Ultraviolettreichtums in jenem Wellengebiete, das durch Schwarzglas hindurchzugehen vermag, das beste ist.

Es hat natürlich keine Schwierigkeiten, Bogenlampen mit Eisenelektroden zu konstruieren; werden doch Eisenlampen allgemein für spektroskopische Untersuchungen verwendet. Als Lichtquelle für die Mikroskopie erweist sich jedoch ein Eisenbogen zunächst als zu unruhig, er wandert auf der Elektrodenoberfläche hin und her, die Beleuchtung des Präparates ist ungleichmäßig, das Licht flackert. Es war daher nach einem Mittel zu suchen, den Bogen zu beruhigen und als einfaches Mittel wurde gefunden, die Elektroden entsprechend zu kühlen, was dadurch erreicht wurde, daß sie in einen metallischen Rippenkühler eingesteckt und möglichst kurz gehalten werden. Eine derart eingerichtete Bogenlampe brennt stundenlang gleichmäßig fort, ohne daß sie nachreguliert werden muß. Das Flackern ist, wenn auch nicht vollständig, so doch genügend behoben und der einzige Nachteil ist der, daß das Wiederzünden nach dem Erkalten der Elektroden wegen des gebildeten Zunders einige Schwierigkeiten bietet. Durch Verwendung von zentralgebohrten Elektroden und Füllung des Bohrkanales mit einem entsprechenden Material konnte die Zunderbildung soweit herabgesetzt werden, daß das Wiederzünden klaglos erfolgt, ohne daß die Ultraviolettstrahlung schädlich beeinflußt wird. Der Flammenbogen einer solchen Lampe brennt ungefähr mit 5 Ampere und besitzt eine derartige Flächenhelligkeit, daß mikroskopische Präparate bei Verwendung eines Quarzkollektors oder eines solchen aus ultraviolettdurchlässigem Glas weitaus heller erscheinen als in der Quecksilberlampe unter gleichen Verhältnissen.

Man kann das Ultraviolett des Bereiches zwischen 4000 und 3000 Å. E. mit noch genügender Intensität im Spiegel des Mi-

[2]) F. Exner und E. Haschek. Die Spektren der Elemente bei normalem Druck. Deuticke, Leipzig-Wien 1911.

kroskops reflektieren und durch einen Dunkelfeldkondensor, beides aus entsprechendem (ultraviolettdurchlässigem, bezw. reflektierendem) Material, im Präparate sammeln.

Ich hatte Gelegenheit, mit einem von der Firma „Optische Werke C. Reichert“ in Wien zur Verfügung gestellten derartigen Apparate vergleichende Versuche zu machen, und finde, daß die Helligkeit und der Detailreichtum wesentlich größer ist als bei den bisherigen Anordnungen und daß bei Verwendung der Eisenlampe Fluoreszenzen beobachtet werden können, die unter der Quecksilberlampe nicht gesehen werden. Ich glaube daher, daß mit dieser Zusammenstellung, deren Erzeugung die Firma Reichert übernommen hat, eine brauchbare Verbesserung der Apparate für die Fluoreszenzmikroskopie erreicht worden ist.

Die Apparatur gestattet die Verwendung jeder Vergrößerung, die sich für das betreffende Präparat eignet; ich habe auch eine Reihe von Mikrophotogrammen hergestellt. Die Expositionszeit schwankte bei Verwendung eines Sperrfilters, das das gesamte Ultraviolett zwischen 3000 und 4000 Ä. E. vollkommen — also besser als das bisher verwendete Euphosglas — absorbiert, zwischen einer und vier Minuten.

Auf der folgenden Tafel gebe ich zwei Reproduktionen derartiger Mikroaufnahmen.

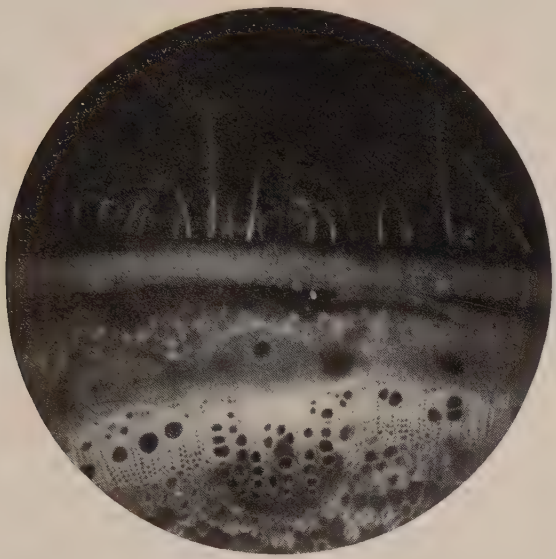


Fig. 1. *Rhus cotinus*, Schnitt durch einen Zweig.

Fig. 2. *Cyperus Papyrus*, Schnitt durch den Stengel.

In beiden Fällen: REICHERT-Apochromat 16 mm; Kompensokular 4; Romeiskamera; Lumièreplatte S. E.; Belichtungszeit 2 Minuten; Vergrößerung 50fach.

Verlag von **Emil Haim & Co., Wien und Leipzig**

Chinolin als mikrochemisches Reagens auf einige Schwermetalle.

Von **J. M. Korenman.**

Odessaer Forschungskatheder für pharmazeutische Chemie,
Leiter Prof. A. G. Fischer.

(Eingelangt am 2. März 1931.)

Die nachstehend angeführten Reaktionen beruhen auf der Fähigkeit des Chinolins, schwerlösliche Verbindungen mit Schwermetallen zu bilden. Besonders schwerlösliche Niederschläge (Komplex- oder Doppelsalze) bildet das Chinolin mit Schwermetallen in Gegenwart von Salzen der Halogenwasserstoffsäuren. Sulfate, Nitrate, Acetate und andere Salze von Schwermetallen bilden an sich keine Niederschläge mit Chinolin, hingegen scheidet sich bei Zugabe von Chlornatrium, Brom- oder Jodkalium, Rhodanammonium ein Niederschlag aus dem Gemisch aus.

Wie meine Beobachtungen ergaben, spielt im Hinblick auf die zu erreichende Empfindlichkeit die Reihenfolge der Vermischung von Chinolin mit der Lösung von Halogensalz und der zu untersuchenden Salzlösung eines Schwermetalles eine große Rolle. Deshalb muß zur Bildung der Niederschläge die angeführte Reihenfolge der Vermischung von Reagenzien mit der zu untersuchenden Lösung streng eingehalten werden.

Einige Angaben über die Zusammensetzung der Niederschläge und viele Hinweise auf die weitere Literatur kann man in der Arbeit von C. Renz, Über Verbindungen von Metallhaloiden mit organischen Basen[1]), finden.

W i s m u t s a l z e. Auf einem Objektivglas mischte man einen Tropfen Chinolin (oder salzsaures Chinolin) mit einem Tropfen gesättigter KJ-Lösung. Zu dem Gemisch fügt man einen Tropfen

[1]) Ztschr. anorgan. Chem., **36**, 100— 118 (1903).

einer sauren Wismutsalzlösung hinzu. Je nach der Konzentration erscheint mehr oder weniger rasch ein dunkelbrauner oder gelborangefarbener kristallinischer Niederschlag, welcher aus Parallelogrammen, Rechtecken und Kreuzchen besteht (siehe Abb. 1). In verdünnten Lösungen bildet sich zunächst eine Trübung, dann

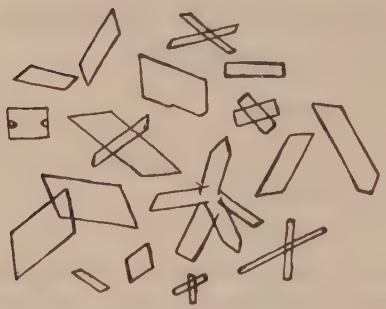


Abb. 1. Chinolin + Kj + $Bi^{\cdots}$

Abb. 2. Chinolin + $HgCl_2$

Kristalle. Meinen Beobachtungen nach erreicht die Reaktionsempfindlichkeit 0,1 bis 0,2 γ[2]) Bi.

Eine Lösung von Brechweinstein wird zu dem Gemisch von salzsaurem Chinolin und KJ hinzugefügt, es bildet sich ein Niederschlag, dessen Kristalle an die Kristalle des entsprechenden Wismutniederschlages erinnern. Empfindlichkeit 0,2 bis 0,3 γ Sb.

Nur verhältnismäßig konzentrierte Lösungen (1 : 300 bis 1 : 500) von Zinnchlorür ($SnCl_2$) in verdünnter HCl können mit salzsaurem Chinolin und KJ eine Trübung geben mit darauffolgender allmählicher Bildung langer gelber Nadeln und Parallelogrammen, Empfindlichkeit der Reaktion 3 γ Sn.

Quecksilbersalze (Sublimat). Ein Tropfen Chinolin zu einem Tropfen Sublimatlösung hinzugefügt, ruft die Bildung von farblosen Nadeln und Rosetten hervor (s. Abb. 2). In verdünnten Lösungen bildet sich der Niederschlag beim Reiben mit einem Glasstäbchen. Empfindlichkeit der Reaktion 0,25 bis 0,3 γ Hg. Bei Vermischung eines Tropfens salzsaurer Chinolinlösung mit einem Tropfen Sublimatlösung bildet sich zuerst eine Trübung, aus der sich bald Rhomben, Parallelogramme, Sechsecke, seltener Trapeze

[2]) $1\,\gamma = 0{,}000001$ g.

ausscheiden. Die Empfindlichkeit der Reaktion ist etwas geringer als in einer neutralen Lösung.

Man muß noch darauf hinweisen, daß salzsaures Chinolin in Anwesenheit von KJ einen feinkörnigen, gelben Niederschlag mit Quecksilbersalzen bildet. In konzentrierten Lösungen können sich Kristalle bilden. Der Niederschlag löst sich in einem Überschuß des Reagens.

Salpetersaures Quecksilberoxyd gibt die gleiche Reaktion wie das Sublimat, jedoch ist die Empfindlichkeit der Reaktion mit $Hg(NO_3)_2$ geringer als die mit $HgCl_2$.

K a d m i u m s a l z e. Schwefelsaures oder essigsaures Kadmium bilden mit Chinolin keinen Niederschlag; ein solcher entsteht auf Zusatz eines Kristalls NaCl; zunächst scheiden sich feine Körnchen, dann Nadeln und Rosetten aus (siehe Abb. 3). In verdünnten

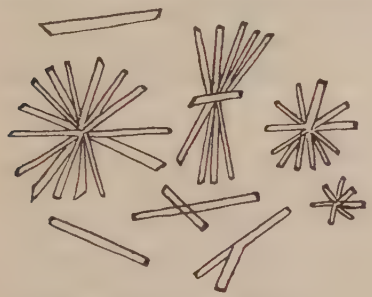


Abb. 3. Chinolin + NaCl + $Cd^{\cdot\cdot}$

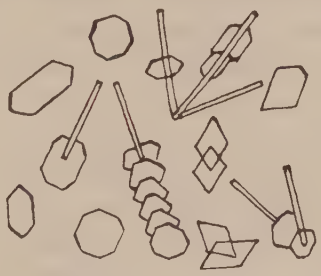


Abb. 4. Chinolin. HCl + Kj + $Cu^{\cdot\cdot}$

Lösungen erscheint nur eine feinkörnige Trübung. Empfindlichkeit der Reaktion 0,75 bis 1 γ Cd. Bei Gegenwart von KJ ist die Empfindlichkeit wesentlich höher. Zu einem Tropfen des Gemisches einer KJ- und Chinolinlösung fügt man einen Tropfen der zu untersuchenden Lösung hinzu. Bei Anwesenheit von Kadmiumsalzen bildet sich je nach der Konzentration ein kristallinischer Niederschlag oder eine Trübung. Empfindlichkeit 0,1 bis 0,15 γ Cd.

K u p f e r s a l z e. Eine konzentrierte Lösung $CuSO_4$ (1 : 100 bis 1 : 200) gibt mit Chinolin einen amorphen Niederschlag (Hydroxyd), in Gegenwart von NaCl jedoch scheiden sich feine, schmale, rechteckige und andere Kristalle aus. Die Reaktion ist wenig empfindlich. Hinzufügen von KJ macht die Reaktion empfindlich und sehr charakteristisch. Ein Tropfen Kupfersalzlösung

zu einem Tropfen einer neutralen Mischung von KJ und Chinolin hinzugefügt, ruft zuerst eine Trübung hervor, aus der sich Rosetten, aus dünnen Nadeln bestehend, und Parallelogramme bilden.

Eine saure (salzsaure) Chinolinlösung gibt in Gegenwart von KJ mit Kupfersalzen einen dunkelbraunen, kristallinischen Niederschlag. Unter dem Mikroskop sieht man dunkelbraune Rhomboeder, abgestumpfte Rhomboeder und sehr charakteristische Aggregate aus Achtecken. Oft bilden sich Stäbchen, an welchen Achtecke hervorwachsen (siehe Abb. 4). Empfindlichkeit der Reaktion in neutralen Lösungen beträgt 0,05 γ Cu, in sauren 0,15 bis 0,2 γ Cu.

Nach Hinzufügung eines Tropfens neutraler Kupfersalzlösung zu einem Tropfen Gemisch von Chinolin und konzentrierter NH_4CNS-Lösung scheidet sich rasch ein grüner, kristallinischer Niederschlag aus, welcher aus verhältnismäßig kleinen Rechtecken, Parallelogrammen und Rosetten besteht (siehe Abb. 5). In saurer (salzsaurer) Lösung ist der Charakter des Niederschlages

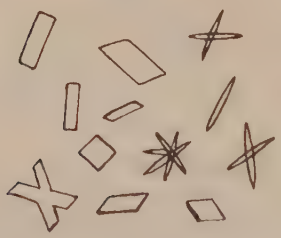


Abb. 5. Chinolin + NH_4CNS + $Cu^{\cdot\cdot}$

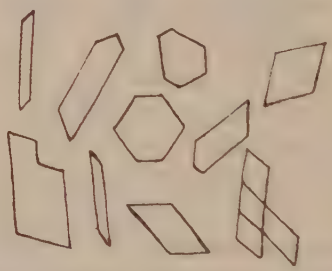


Abb. 6. Chinolin. HCl + KBr + $Zn^{\cdot\cdot}$

ein anderer. Die Empfindlichkeit der Reaktion in neutraler Lösung beträgt 0,15 γ Cu.

Kadmiumsalze bilden unter denselben Bedingungen Rosetten aus langen Rechtecken oder Parallelogrammen. Empfindlichkeit 1 γ Cd.

Zinksalze geben eine charakteristische Reaktion mit salzsaurem Chinolin und KBr. Zu einem Tropfen salzsaurer Chinolinlösung fügt man einen Tropfen gesättigter KBr-Lösung und dann einen Tropfen der auf Anwesenheit von Zinksalz zu untersuchenden Lösung hinzu. In Anwesenheit von letzterem scheiden ziemlich

große, oft abgestumpfte Rhomben, Parallelogramme und andere Kristalle aus (siehe Abb. 6). Empfindlichkeit 0,5 bis 0,6 γ Zn. Dieselben Reagenzien, das heißt salzsaures Chinolin und KBr, können auch einen Niederschlag mit Sublimat bilden (Kristalle von feinen Sechsecken und Parallelogrammen). Zum Unterschied vom Niederschlag des Zinksalzes löst sich der Quecksilberniederschlag im Überschuß des Reagens.

Bleisalze. Ein Tropfen Bleisalzlösung in einen Tropfen eines sauren (salzsauren) Gemisches von Chinolin und konzentrierter KJ-Lösung eingetragen, ruft die Bildung eines kristallinischen Niederschlages hervor: dünne X-artige Kristalle und Rosetten aus dünnen Nadeln und schmalen Parallelogrammen. Empfindlichkeit der Reaktion 0,1 γ Pb. In neutraler Lösung ist die Reaktion weniger empfindlich.

Bei Einführung einer geringen Menge einer oxydierenden Substanz in das angesäuerte Gemisch von Chinolin mit KJ entsteht Chinolinperjodid.

Diese schwer lösliche Verbindung scheidet sich in Form bläulicher oder dunkelgrüner, buschartig gruppierter, ziemlich langer Nadeln aus. In Gegenwart einer großen Menge von Oxydationsmitteln kann gleichzeitig auch eine andere Reaktion vor sich gehen, z. B. in Anwesenheit einer großen Menge von Bichromat scheiden sich gelbe Kristalle aus oder Dendrite von chromsaurem Chinolin, in Anwesenheit einer großen Menge von $FeCl_3$ bildet sich ein amorpher Niederschlag von $Fe(OH)_3$.

Ich will noch ein Reagens erwähnen, welches von A. Martini und S. Schamis[3]) vorgeschlagen wurde. Diese Autoren wenden zum Nachweis von Fe-, Zn-, Co- und Zd-Salzen eine salpetersaure Chinolinlösung mit Rhodanammonium an. Ich bereitete das Reagens folgendermaßen: in einem Probierglas fügte ich zu einem Teil Chinolin und einem Teil gesättigter Rhodanammoniumlösung tropfenweise verdünnte Salpetersäure bis zur Auflösung des Chinolins hinzu. Dieses Reagens bildet mit Eisenoxydsalzen

[3]) A. Martini und S. Schamis, Trabajos al segundo congreso de quimica Buenos Aires, 1924, nach dem Referat in „Fortschritte der Mikrochemie" von G. Klein und R. Strebinger, S. 211, 225, 226, 227 (1928). In dem Referat ist die genaue Zusammensetzung des Reagens nicht mitgeteilt, auch sind keine Angaben über die Reaktionsempfindlichkeit angeführt.

beim Reiben mit einem Glasstäbchen einen Niederschlag aus roten Kristallen von meist unregelmäßiger verschiedener Form und Größe. Empfindlichkeit 0,3 γ Fe.

Zinksalze bilden mit dem Reagens farblose, stark lichtbrechende Rhomben, Parallelogramme und Sechsecke. Die Reaktion ist wenig empfindlich.

Kobaltsalze bilden mit dem Reagens von A. Martini und S. Schamis blaue oder hellblaue Prismen, Würfel und Kristalle anderer Formen.

Die schönste Reaktion mit salpetersaurer Chinolinlösung und Rhodanammonium geben Kadmiumsalze, welche langsam

Abb. 7. Chinolin. $HNO_3 + NH_4CNS + Cd^{\cdot\cdot}$

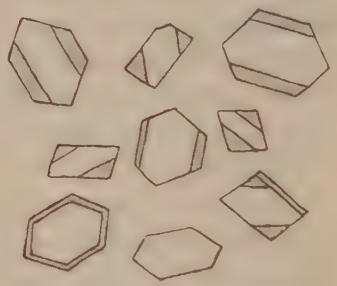


Abb. 8. $C_9H_7N \cdot HCNS$

einen kristallinischen Niederschlag aus Stachelkugeln bilden (siehe Abb. 7). Leider besitzt die Reaktion mit Kadmiumsalzen keine hohe Empfindlichkeit. Die Grenze der Reaktion, welche mir zu erreichen gelang, beträgt nur 3 γ Cd.

Als negative Eigenschaft des Reagens von A. Martini und S. Schamis erscheint seine Fähigkeit, reichliche Mengen von Rhodanchinolin $C_9H_7N \cdot HCSN$ auszuscheiden, welches zumeist in Form von großen Sechsecken kristallisiert (siehe Abb. 8). Die Kristalle des Rhodanchinolin verdecken die Reaktionen auf die ebengenannten Metalle.

Um gute Resultate zu erhalten, muß man stets ein frisch zubereitetes Reagens gebrauchen, da letzteres nur kurze Zeit seine Homogenität behält und nicht kristallisiert.

Untersuchungen über Beziehungen zwischen Reaktionsempfindlichkeit und Molekülgröße bei organischen Reagenzien.

Von **Josef V. Tamchyna.**

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.

(Eingelangt am 9. März 1931.)

Die Verwendung organischer Reagenzien in der analytischen Chemie ist häufig mit wesentlichen Vorteilen verbunden, da sie vielfach empfindliche und spezifische Nachweis- und Bestimmungsmethoden ermöglichen. Von besonderem Werte sind empfindliche Nachweismethoden für die qualitative Mikroanalyse, weil mit ihrer Hilfe die Erkennung kleiner Substanzmengen auch in großen Flüssigkeitsmengen möglich ist. F. FEIGL[1]) hat darauf hingewiesen, daß für die mikrochemische Auswertung chemischer Umsetzungen nicht die besondere Durchführungstechnik eines Nachweises maßgebend ist, sondern lediglich die zu erreichende Erfassungsgrenze, das heißt die kleinste, gerade noch nachweisbare Substanzmenge bei Berücksichtigung der jeweils herrschenden Verdünnung.

Die Empfindlichkeit von Fällungsreaktionen ist in erster Linie von der Löslichkeit des gebildeten Niederschlages abhängig und bei organischen Verbindungen sehr oft auch von der Farbe des Bodenkörpers. Hierbei muß nach W. BÖTTGER[2]) ein bestimmter Schwellenwert der Teilchengröße erreicht werden, um den Eintritt einer Niederschlagsreaktion zu erkennen.

Bei organischen Reagenzien ist zuweilen für die Erkennung

[1]) F. FEIGL, Mikrochemie **I**, 4 (1923).

[2]) W. BÖTTGER, Otto-Wallach-Festschrift, Göttingen (1909).

einer Umsetzung nicht eine Niederschlagsbildung, sondern ein Farbumschlag maßgebend, welcher durch die Bildung eines neuen Salzes hervorgerufen wird. Dies ist der Fall, wenn die Farbe des gebildeten Salzes sehr intensiv ist oder eine sehr starke Veränderung gegenüber der Farbe des Reagens auftritt. Bei manchen organischen Verbindungen können wir durch Einführung von auxochromen Gruppen die Farbe wesentlich im positiven Sinne vertiefen. Als Beispiel hierfür sei nur der empfindliche Silbernachweis nach F. Feigl[3]) mit p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin angeführt. In dieser Verbindung wird durch die Gruppe $-N(CH_3)_2$ in para-Stellung die tiefrote Farbe des Silbersalzes erzielt, wodurch man eine sehr günstige Sichtbarkeitsgrenze erreicht.

Da nun bei organischen Reagenzien eine Veränderung des Moleküls durch Einführung neuer Gruppen leicht möglich ist, so erschien es von Interesse, festzustellen, ob mit der Erhöhung des Molekulargewichtes eines organischen Reagens auch eine Erhöhung der Reaktionsempfindlichkeit als Folge einer Änderung der Löslichkeit oder Farbe des betreffenden Reaktionsproduktes einhergeht.

Die Löslichkeit in Wasser nimmt bei homologen Reihen und einander ähnlichen Verbindungen meistens mit Vergrößerung des Molekulargewichtes ab, während die Farbe (besonders bei aromatischen Verbindungen) im positiven Sinne zunimmt (von weiß über gelb bis zu rot usw.). Aliphatische gesättigte Kohlenwasserstoffe in reinem Zustande sind optisch völlig farblos und bis sehr tief ins Ultraviolett lichtdurchlässig. Die gesättigten Kohlenwasserstoffe haben keine farbgebende Eigenschaft. Benzol aber absorbiert sehr stark im Ultraviolett, und man muß es als farbigen Stoff (im optischen Sinne) ansehen. Die Farbänderung durch einfache Vergrößerung des Moleküls ist in der Farbenchemie unter der sogenannten Nietzki-Schütze'schen Regel bekannt[4]). Man stellt sich das so vor, daß die Vergrößerung des Molekularge-

[3]) F. Feigl, Ztschr. f. anal. Chem. 74, 380 (1928).

[4]) Näheres findet man in: K. Kaufmann, Über den Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution bei chemischen Verbindungen (1904); derselbe: Beziehungen zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Konstitution (1920); Ley: Die Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution (1911); Georgiewics: Farbe und Konstitution (1921).

wichtes eine Verlangsamung der Schwingungen hervorruft, die schon im Molekül vorhanden sind. Durch diese Schwingungsverlangsamung wird die Absorption vom ultravioletten in den sichtbaren Teil des Spektrums verschoben.

Nach dieser Annahme ist zu erwarten, daß bei organischen Reagenzien aliphatischer Natur oder bei solchen, wo durch Vergrößerung des Molekulargewichtes eine positive Farbänderung nicht stattfinden kann, wahrscheinlich der erstere Einfluß vorherrschen wird, bei aromatischen Verbindungen der letztere.

Zur Untersuchung über Beziehungen zwischen Reaktionsempfindlichkeit und Molekulargröße bei organischen Reagenzien wurde in der vorliegenden Arbeit die analytisch auswertbare Reaktion zwischen Kupfersalzen und Molybdaten mit Xanthogenaten und die von Silbersalzen mit Abkömmlingen der Rhodaninsäure überprüft.

Um möglichst vergleichbare Resultate zu bekommen, wurde immer in Reagenzgläsern genau gleicher Größe gearbeitet. In diesem Falle in Gläsern von etwa $1^1/_2$ cm Durchmesser und 20 cm Höhe. Bei den Lösungen wurden immer dieselben Pipetten verwendet, während bei Zugabe von Tropfen die Tropfpipetten auf Übereinstimmung überprüft wurden. Es wurde immer mit Makrotropfen (das heißt Tropfenvolumen ist gleich 0,05 ccm) gearbeitet. Es ist selbstverständlich, daß bei solchen Versuchen auf peinlichste Sauberkeit geachtet werden muß und daß die Reagenzgläser immer vorher mit Wasserdampf ausgedämpft und getrocknet wurden. Um die Empfindlichkeitsbestimmungen von subjektiven Beobachtungsfehlern möglichst unabhängig zu machen, wurden die Versuche immer von verschiedenen Personen beobachtet und als Resultat nur solche Versuche angegeben, wo die Sichtbarkeit gemeinsam bestätigt war. Erst dann wurde der Gehalt an dem nachgewiesenen Stoff ausgerechnet.

Versuche mit Xanthogenaten.

a) Reaktion mit Kupfersalzen.

Äthylxanthogensaures Kalium $\begin{matrix} SK \\ \diagup \\ C{=}S \\ \diagdown \\ OC_2H_5 \end{matrix}$, wurde zuerst von ZEISE[5]) her-

[5]) ZEISE, Berg. Jahresb. **3**, 83; **16**, 302 (1822).

gestellt und zum qualitativen Kupfernachweis empfohlen[6]). Kupfersalze geben mit Äthylxanthogensäure in ziemlich konzentrierten Lösungen einen braun gefärbten Niederschlag, der binnen einigen Minuten eine gelbe Farbe annimmt. Der gelbe Niederschlag ist Kuproxanthogenat. In verdünnten Lösungen bildet sich sofort das gelbe Kuprosalz. Der Niederschlag ist sehr voluminös und zum qualitativen Nachweis sehr gut geeignet. Man hat früher angenommen, daß der braune Niederschlag Kuprixanthogenat ist, das dann in Kuproxanthogenat übergeht. Diese Reaktion wurde neuerdings von RAGG[7]) studiert und der Reaktionsmechanismus dahin aufgeklärt, daß die braune Farbe auf Verunreinigungen, hauptsächlich Kupferthiocarbonat, zurückzuführen ist. Kupferthiocarbonat ist nicht beständig und reagiert mit Alkalixanthogenat. Kuprixanthogenat bildet sich nach RAGG überhaupt nicht. Schon im Jahre 1868 wurde diese Reaktion auch zu quantitativen maßanalytischen Bestimmungen von SCHWARZ[8]), dann später (1876) von GRETE[9]) und (1903) von ODDO[10]) vorgeschlagen.

Die Empfindlichkeit des Kupfernachweises mit äthylxanthogensaurem Kalium wurde von WAGNER[11]) überprüft, und dieser gibt die Grenzverdünnung 1 : 900.000 an. Auch SCHWARZ[12]) konnte diese Empfindlichkeit bestätigen.

Die Bildung des gelben Kuprosalzes ist für alle Xanthogenate charakteristisch und lediglich von der Atomgruppe . . — O . CS . SH . . abhängig. Man kann also das Molekül durch Verwendung von höheren Alkoholen bei der Darstellung von Xanthogenaten beliebig vergrößern, ohne die Reaktionsfähigkeit zu beeinflussen. — Für die vorliegenden Versuche wurden an Stelle des Äthylalkohols Butylalkohol[13]), Isoamylalkohol[14]), Cetylalkohol[15]) gewählt und die entsprechenden Xenthogenaten dargestellt; außerdem auch Cellulosexanthogenat. Das Myricylxanthogenat hat mir Herr Dr. H. ZOCHER gütigst zur Verfügung gestellt. Von den Alkoholen wurden die reinsten im

[6]) ZEISE, Annalen der Chemie und Physik, herausgegeben von Poggendorf, **35**, 487 (1835).

[7]) RAGG, Chem. Ztg. **32**, 630, 654, 677 (1908).

[8]) SCHWARZ, Dingler's Polytechnisches Journal, Stuttgart, 190, 220.

[9]) GRETE, Ber. d. d. chem. Gesellschaft **9**, 922 (1876).

[10]) ODDO, Atti d. Reale Academia dei Lincei, Roma, **[8]**, 12 (1903), **1**, 435; Gazetta chimica italiana, Palermo, **33** (1903), **2**, 134; (C. B. (1903), **2**, 395, 1146.

[11]) WAGNER, Ztschr. analyt. Chem. **20**, 349 (1881).

[12]) SCHWARZ, l. c.

[13]) MYLIUS, Berichte d. d. chem. Ges. **5**, 974 (1872).

[14]) BALARD, L. Ann. **52**, 311 (1844).

[15]) PREVOSTAYE u. DESAINS, L. Ann. **44**, 319 (1842).

Handel erhältlichen Präparate verwendet. Der Schwefelkohlenstoff wurde sorgfältig mit Quecksilber gereinigt. Zu den Empfindlichkeitsbestimmungen wurden wässerige 0,5%ige Lösungen des betreffenden Kalium-Xanthogenats benutzt. Nur Cetyl- und Myricylxanthogenat wurde in alkoholischer Lösung benutzt, weil diese beiden Körper im Wasser sehr wenig löslich sind. In diesen Fällen wurden kaltgesättigte Lösungen verwendet. Es wurde immer bei genau denselben Bedingungen gearbeitet und die Reaktionsempfindlichkeit gegenüber Kupfersulfat einmal in einem ccm und einmal in 5 ccm bestimmt. Zu diesem Volumen wurde 0,1 ccm, bezw. 0,5 ccm der Xanthogenatenlösungen pipettiert und mit zwei Tropfen, bezw. 0,5 ccm 1 n-HCl angesäuert. Bei Cetyl- und Myricylxanthogenat wurde etwas mehr, nämlich 0,2 ccm, bezw. 1,0 ccm von alkoholischen Xanthogenatenlösungen zugegeben. In konzentrierten Lösungen tritt sofort ein braun gefärbter Niederschlag auf, der rasch in gelbes Kuproxanthogenat übergeht. Nur bei Cetyl- und Myricylxanthogenat dauert dieser Farbungsschlag ziemlich lange (in Kälte manchmal auch 48 Stunden), was wahrscheinlich auf die geringe Löslichkeit beider Körper im Wasser zurückzuführen ist. In der Hitze, schon ungefähr bei 70° C, bildet sich in allen Fällen s o f o r t das gelbe Salz. Der Niederschlag ist sehr voluminös, und besonders bei höheren Xanthogenaten sammelt er sich an der Oberfläche. Bei Grenzverdünnungen wurde immer der Vergleich mit einem Blindversuch vorgenommen. Beide Proben, die mit Kupfersalz und Blindprobe, wurden fünf Minuten stehengelassen und erst dann (meistens auch von verschiedenen Beobachtern) auf Kuproxanthogenatbildung geprüft.

Die nachstehende Tabelle zeigt die Ergebnisse:

	Verbindung	Erfassungsgrenze pro 1 ccm	Grenzkonzentration	Erfassungsgrenze pro 5 ccm	Grenzkonzentration
1.	$\begin{matrix} SK \\ C = S \\ O \cdot C_2H_5 \end{matrix}$	0,00120 mg	1 : 850.000	0,0050 mg	1:1,000.000
2.	$\begin{matrix} SK \\ C = S \\ O \cdot CH_2 \cdot CH \cdot (CH_3)_2 \end{matrix}$	0,00075 mg	1:1,300.000	0,0020 mg	1:2,500.000

	Verbindung	Erfassungsgrenze pro 1 ccm	Grenzkonzentration	Erfassungsgrenze pro 5 ccm	Grenzkonzentration
3.	$\begin{matrix} & SK \\ C & = S \\ & O.CH_2.CH_2.CH.(CH_3)_2 \end{matrix}$	0,00075 mg	1:1,300.000	0,0015 mg	1:3,300.000
4.	$\begin{matrix} & SK \\ C & = S \\ & O.C_{16}H_{33} \end{matrix}$	0,00050 mg	1:2,000.000	0,0010 mg	1:5,000.000
5.	$\begin{matrix} & SK \\ C & = S \\ & O.C_{30}H_{61} \end{matrix}$	0,00050 mg	1:2,000 000	0,0010 mg	1:5,000.000
6.	Viskose	0,00250 mg	1:400.000		

Man sieht deutlich, daß die Empfindlichkeit verhältnismäßig sehr stark zunimmt, besonders am Anfang. Der Unterschied zwischen Äthyl-, Butyl- und Amylxanthogenat ist ziemlich groß, zwischen Cetyl- und Myricylxanthogenat ist aber kein Unterschied in der Empfindlichkeit mehr vorhanden. Cellulosexanthogenat (Viskose) nimmt eine Ausnahmsstellung[16]) ein: in diesem Falle ist der Reaktionsmechanismus sehr kompliziert und auch die Farbe des Kupfersalzes ist nicht gelb, sondern tief braun. Bei Viskose ist auch die Salzbildung vom Reinheitsgrad des Präparats abhängig; je größer die Reinheit ist, desto kleiner ist die Empfindlichkeit gegenüber Kupfersulfat.

Die Farbe der Kuproxanthogenate ist in allen Fällen (außer bei Viskose) dieselbe. Es kann daher eine Farbvertiefung in diesem Beispiel ganz bestimmt nicht die Ursache der Vergrößerung der Empfindlichkeit sein. Wahrscheinlich ist diese auf die Vergrößerung des Molekularvolumens und die Erniedrigung der Löslichkeit zurückzuführen. Die Äthylxanthogensäure ist im Wasser schon sehr wenig löslich, Propylxanthogensäure und die höheren so gut wie unlöslich.

[16]) J. V. Tamchyna, Chemické listy 24, 31 (1930).

Es wurde auch die Empfindlichkeit beim Tüpfelnachweis mit einem Tropfen von Probelösung auf Filterpapier, das vorher mit alkoholischer Lösung von Xanthogenaten getränkt war, bestimmt. Um die Reaktion hervorzurufen, mußte das Filterpapier über konzentrierte Salzsäure gehalten werden, weil für das Auftreten der charakteristischen Färbung die Anwesenheit von Säure notwendig ist.

Die nachstehende Tabelle zeigt die Ergebnisse, welche die oben angeführten Ergebnisse in Reagenzgläsern weitgehend bestätigen:

	Verbindung	Erfassungsgrenze pro 0,05 ccm	Umgerechnet auf 1,00 ccm	Grenzkonzentration
1.	$\begin{matrix} SK \\ C = S \\ O \cdot C_2H_5 \end{matrix}$	0,0005 mg	0,010 mg	1:100.000
2.	$\begin{matrix} SK \\ C = S \\ O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot (CH_3)_2 \end{matrix}$	0,00035—40 mg	0,007—8 mg	1:135.000
3.	$\begin{matrix} SK \\ C = S \\ O \cdot C_{16}H_{33} \end{matrix}$	0,00025 mg	0,005 mg	1:200.000
4.	$\begin{matrix} SK \\ C = S \\ O \cdot C_{30}H_{61} \end{matrix}$	0,00025 mg	0,005 mg	1:200.000

b) Reaktion mit Molybdaten.

Schon im Jahre 1864 hat SIEWERT[17]) festgestellt, daß auch Molybdänsäure mit xanthogensaurem Kalium reagiert. In schwachsaurer Lösung bildet sich bei sehr starker Verdünnung ein hellgelber bis rötlicher Niederschlag, der sehr rasch rotviolett wird. In konzentrierten Lösungen bildet sich sofort ein sehr stark tiefvioletter Niederschlag. SIEWERT konnte Molybdän noch bei Verdünnung 1 : 750.000 ($Mo : H_2O$), allerdings nur durch eine vor-

[17]) SIEWERT, Ztschr. f. d. ges. Naturwes. **23**, 5 (1864).

übergehende Färbung, nachweisen. Meine Versuche ergaben eine etwas geringere Empfindlichkeit. Als Probelösung wurde eine Lösung von reinstem Ammonmolybdat benutzt, und es wurde prinzipiell ganz ähnlich gearbeitet, wie bei den Empfindlichkeitsbestimmungen des Kupfernachweises. 1 ccm Probelösung wurde mit 0,1 ccm Xanthogenatlösung (bei Cetyl- und Myricylxanthogenat wieder mit 0,2 ccm alkoholischer Lösung) versetzt und mit 0,1 ccm 1 n-HCl angesäuert. Bei Grenzverdünnungen wurde die Probelösung auch immer mit einem Blindversuch verglichen und die Beobachtung von verschiedenen Personen bestätigt.

Die Resultate zeigt folgende Tabelle:

	Reagens	Erfassungsgrenze pro 1 ccm	Grenzkonzentration
1.	$C_2H_5O.C(=S)SK$	0,0020 mg	1:500.000
2.	$(CH_3)_2.CH_2.CH_2O.C(=S)SK$	0,00065—74 mg	1:1,500.000
3.	$(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2O.C(=S)SK$	0,0005 mg	1:2,000.000
4.	$C_{16}H_{33}O.C(=S)SK$	0,0005 mg	1:2,000.000
5.	$C_{30}H_{61}O.C(=S)SK$	0,0005 mg	1:2,000.000

Es zeigt sich dasselbe wie bei der Kupferbestimmung. Die Empfindlichkeit steigt zuerst und bleibt dann unverändert. Es ist ganz interessant, daß schon vom Isoamylalkohol an die Empfindlichkeit nicht mehr steigt.

Die Färbungen mit höheren Xanthogenaten sind viel beständiger und wieder bei allen Xanthogenaten vollkommen gleich. Die

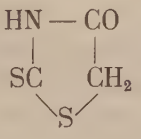
Färbung bei Äthylxanthogenat in Verdünnung 1 : 250.000 verschwindet ziemlich rasch, bei Cetylxanthogenat ist sie im geschlossenen Gefäß über 14 Tage haltbar.

Es wurde auch die Empfindlichkeit des Tüpfelnachweises an Filterpapier überprüft und dabei so wie beim Kupfernachweis gearbeitet. Es zeigt sich derselbe Verlauf der Empfindlichkeitssteigerung wie bei den Reaktionen in Reagenzgläsern.

	Reagens	Erfassungsgrenze pro 0,05 ccm	umgerechnet an 1,00 ccm	Grenzkonzentration
1.	$\begin{matrix} & SK \\ C & = S \\ & O.C_2H_5 \end{matrix}$	0,0010 mg	0,0200 mg	1:50.000
2.	$\begin{matrix} & SK \\ C & = S \\ & O.CH_2.CH_2.CH.(CH_3)_2 \end{matrix}$	0,00015—20 mg	0,003—4 mg	1:300.000
3.	$\begin{matrix} & SK \\ C & = S \\ & O.C_{16}H_{33} \end{matrix}$	0,0001 mg	0,002 mg	1:500.000
4.	$\begin{matrix} & SK \\ C & = S \\ & O.C_{30}H_{61} \end{matrix}$	0,0001 mg	0,002 mg	1:500.000

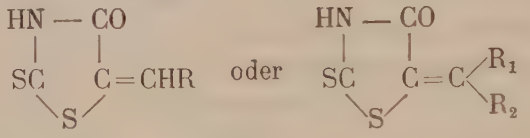
Versuche mit Rhodaninsäure.

F. Feigl hat darauf hingewiesen, daß die Imid-Gruppe in organischen Verbindungen häufig zu einer Silbersalzbildung befähigt ist und hat ein Derivat des Rhodanins, nämlich die Verbindung p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin[18]) zum Silbernachweis empfohlen. Rhodanin (2-Thiocarbonyl-4-Ketotetrahydrothiazol)



[18]) Feigl, Ztschr. analyt. Chem. **74**, 380 (1928).

hat zuerst NENCKI[19]) (1877) hergestellt; die vorstehende Konstitutionsformel stammt von LANGE und LIEBERMANN[20]). Die Rhodaninsäure kondensiert sich sehr leicht unter Wasseraustritt mit verschiedenen Aldehyden oder Ketonen zu Verbindungen, die entweder nach dem Schema



aufgebaut sind. Über solche Kondensationen liegen zahlreiche Versuche von ANDREASCH[21]) vor. Ich habe die Kondensationsverbindungen zwischen Rhodanin und Acetaldehyd, Aceton, Methyläthylketon, Benzaldehyd, Toluylaldehyd und Piperonal hergestellt und die Empfindlichkeit des Silbernachweises mittels dieser Verbindungen überprüft. Die Kondensationsprodukte mit den drei erstgenannten Verbindungen sind im festen Zustande schwach gelb gefärbt und von Rhodaninsäure kaum zu unterscheiden. Die Verbindungen mit aromatischen Aldehyden sind tiefgelb (bis schwach orange) gefärbt.

Für die Empfindlichkeitsbestimmungen habe ich alle Körper in alkoholischer 0,05%iger Lösung benutzt. Mit Silbersalzen geben Rhodaninsäure und alle Derivate in schwachsalpetersaurer Lösung unlösliche Salze.

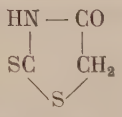
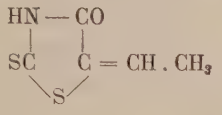
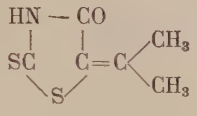
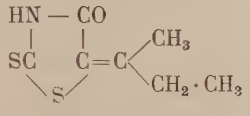
Der Säuregrad ist nicht ohne Einfluß auf die Empfindlichkeit, und aus diesem Grunde wurde die Lösung von Silbernitrat vorher mit Salpetersäure angesäuert, um bei allen Versuchen dieselbe Menge von HNO_3 in der Lösung zu haben. Die Empfindlichkeitsbestimmungen wurden immer in 5 ccm Probelösung durchgeführt; 0,5 ccm Reagenzlösung zugegeben und nach 3 bis 5 Minuten die Sichtbarkeit des Nachweises konstatiert.

[19]) NENCKI, Journal f. prakt. Chem. [2], **16**, 1 (1877).

[20]) C. LIEBERMANN u. A. LANGE, Ber. d. d. chem. Ges. **12**, 1594 (1879); siehe auch A. MIOLATI, L. Ann. 262, 84 (1891).

[21]) Monatsh. f. Chem.; siehe auch die Arbeiten von GRÄNACHER, Helvetica Chemica Acta.

Die Tabelle zeigt die Ergebnisse bei den aliphatischen Verbindungen:

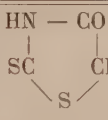
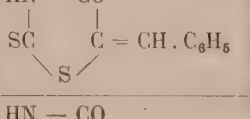
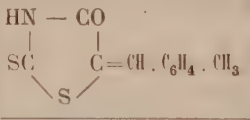
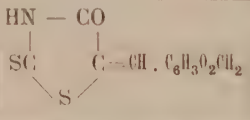
	Reagens	Erfassungsgrenze pro 1 ccm	Grenzkonzentration
1.		0,013 – 14 mg	1:70—77.000
2.		0,010 mg	1:100.000
3.		0,0084—87 mg	1:115.000 — 120.000
4.		0,0084 mg	1:120.000

Die Silberverbindungen mit Rhodaninsäure und der in der Tabelle stehenden Derivate sind weiß, mit einem schwachgelben Stich. Bei der Grenzkonzentration ist die Reaktion dem Silbernachweis mit Cl′-Ion sehr ähnlich. Man ersieht aus der Tabelle sehr deutlich, daß die Empfindlichkeit steigt. Der Effekt ist verhältnismäßig nicht groß; zwischen Verbindung 2 und 3 ist der Empfindlichkeitsunterschied deutlicher als bei Verbindung 3, trotzdem das Molekulargewicht nur um eine CH_3-Gruppe vergrößert ist.

Ganz anders sind die Verhältnisse, wenn wir zu aromatischen Verbindungen übergehen. Diese Verbindungen sind schon ziemlich stark gelb gefärbt, und auch die entsprechenden Silbersalze sind tiefgelb. In diesen Fällen wirkt der Benzolring als auxochrome Gruppe. Den Silbernachweis kann man auf zweierlei Art durchführen. Entweder nimmt man die Trübung der Probelösung als Maßstab an (in diesem Falle muß man die Löslichkeit des ent-

sprechenden Silbersalzes überschreiten) oder man kann mittels des Farbumschlages, der durch Bildung des Silbersalzes hervorgerufen wird, den Nachweis durchführen. Der Farbumschlag ist sehr stark und deutlich und besonders bei Vergleich mit einer Blindprobe sehr leicht zu erkennen.

In untenstehender Tabelle sind Zahlen für beide Bestimmungsmethoden angegeben. Die Empfindlichkeitsbestimmungen wurden wieder in 5 ccm Flüssigkeit, bei Zugabe von 0,5 ccm alkoholischer Lösung der Rhodaninverbindungen, durchgeführt.

	Reagens	Bis zur Trübung		Bis zum Farbumschlag	
		Erfassungsgrenze pro 1,00 ccm	Grenzkonzentration	Erfassungsgrenze pro 1 ccm	Grenzkonzentration
1.		0,013—14 mg	1:70—77.000	—	—
2.		0,005 mg	1:200.000	0.0004 mg	1:2.500.000
3.		0,005 mg	1:200.000	0.0004 mg	1:2.500.000
4.		0,005 mg	1:200.000	0.0005 mg	1:2.000.000

Man sieht, daß die Empfindlichkeit, durch Trübung gemessen, wieder mit Vergrößerung des Molekulargewichtes etwas steigt. Die Empfindlichkeit, durch Farbumschlag gemessen, ist aber viel größer — etwa 35mal — und noch bei Verdünnung 1 : 2.500.000 bei Verbindung 2 und 3 sehr deutlich und leicht zu erkennen. Dieser enorme Sprung ist nur auf die auxochrome Wirkung des Benzolringes zurückzuführen. Wie schon früher erwähnt, kann die Empfindlichkeit durch Farbvertiefung noch weiter gesteigert werden, was nach Feigl durch Einführung von auxochromen Gruppen NH_2, $N(CH_3)_2$ oder OH-Gruppen gelingt.

Zusammenfassung.

1. Es wurde die Empfindlichkeit des Kupfer- und Molybdänsäurenachweises mittels verschiedener Xanthogenate überprüft und dabei festgestellt, daß durch Vergrößerung des Molekulargewichtes des organischen Reagens die Empfindlichkeit steigt. Die Farbe der betreffenden Salze der Xanthogenate ist immer gleich.

2. Es wurde die Empfindlichkeit des Silbernachweises mit substituierten Derivaten von Rhodanin überprüft und festgestellt, daß die Empfindlichkeit wieder mit der Molekülvergrößerung steigt. Durch Einführung des Benzolringes findet weiterhin eine Farbvertiefung statt und dadurch auch eine enorme Steigerung der Reaktionsempfindlichkeit.

3. Durch die Molekülvergrößerung nimmt meistens die Löslichkeit ab, was die Ursache der Steigerung der Empfindlichkeit bei Xanthogenaten und aliphatischen Derivaten der Rhodaninsäure ist. Bei Benzolverbindungen nimmt auch die Farbtiefe zu, und durch die Farbvertiefung wird auch die Empfindlichkeit stark erhöht.

Referate.

Über die Bestimmung der reduzierenden Zucker durch die Ferricyankaliummethode. Von AL. IONESCU-MATIU. *Ann. Scient de l'Univ. de Jassy, Rumänien*, **15**, *363 (1928—29)*.

Die Methode beruht auf der bekannten Oxydations-Reduktionsreaktion der reduzierenden Zucker mit Ferricyankalium. Der Verfasser empfiehlt die Methode sowohl für Makro- als auch für Mikrobestimmungen. Das Reagens enthält 46 g Ferricyankalium und 46 g Kalilauge auf 800 ccm Wasser.

Zur makrochemischen Bestimmung wird bei Siedehitze eine abgemessene Menge des Reaktivs mit der zu analysierenden Zuckerlösung, in Gegenwart von Pikrinsäure als Indikator, titriert bis zum Farbenumschlag von Gelb in Rot.

Zur mikrochemischen Bestimmung versetzt man, umgekehrt, die Zuckerlösung mit einem Überschuß des Reaktivs, kocht eine Minute lang (nicht mehr!) und titriert das gebildete Ferrocyankalium mit Kaliumpermanganat zurück.

Die Methode wurde bei Traubenzucker-, invertierten, Maltose- und Milchzuckerlösungen mit gutem Erfolge angewandt.

Die Mikromodifikation der Methode wird von dem Verfasser zur Bestimmung des reduzierenden Zuckers im Harn, im Blut und in Cerebro-Spinal-Flüssigkeiten empfohlen. Der Verfasser bringt auch kritische Überlegungen über die Ferricyankaliummethode.

J. MURGULESCU.

Über die Bestimmung des Phosphors im Blut. Von AL. IONESCU-MATIU und Frl. M. VITNER. *Bull. de la Soc. de Chim. de Roumanie*, **3**—**4**, *103 (1929)*.

Die Verfasser verwenden die kolorimetrische Methode von BELL und DOISY (Journ. biolog. Chem. **55** [1920]), modifiziert von BORDEIANU (Ann. Scient. de l'Univers. de Jassy, **14**, 353 [1926], unter Benutzung einer Para-oxyphenylglykokoll lösung als reduzierenden Stoffes. Zur Bereitung letzterer schlagen die Verfasser eine von der BORDEIANU's ein wenig abweichende Vorschrift vor: 1 g Glycin wird mit 7 ccm destilliertem Wasser, dann mit Salpetersäure versetzt, bis eine klare Lösung entsteht, und verdünnt mit Wasser auf 10 ccm. Es wurden Bestimmungen für den im Blut salzartig gebundenen Phosphor, für den Gesamtphosphor und den organisch gebundenen Phosphor (durch Differenz) ausgeführt, deren Ergebnisse mit den von ENSELME und TSEN ZOLA (Bull. Soc. Chim. Biolog., **675** [1928]), erhaltenen in Übereinstimmung stehen.

Zur Bestimmung des als Salz gebundenen Phosphors verdünnt man 1 ccm Blut mit 4 ccm destilliertem Wasser, versetzt dann tropfenweise mit 1 ccm 20%iger

Trichloressigsäure, verdünnt nach einigem Stehen auf 10 ccm und filtriert. Nun werden 5 ccm des Filtrates mit 1 ccm KH_2PO_4-Lösung (4,7915 g/Liter), 2 ccm Glycinlösung und 5 ccm Molybdatlösung (nach FRESENIUS dargestellt) versetzt. Nach 15 Minuten vergleicht man kolorimetrisch, am besten mit einer neuen Probe ohne Blut, die Reaktiven aber mit einer Phosphormolybdat-Glycinlösung von etwa gleicher Konzentration.

Um den Gesamtphosphor zu bestimmen, wird 1 ccm Blut mit 3 ccm konz. Salpetersäure in einem Mikro-Kjeldhal-Gefäß oder in einem Reagensglas gekocht. Man entfärbt die entstehende braune Flüssigkeit mit Kaliumpermanganat, das man in Portionen von je 0,2 g hinzufügt, und verdünnt mit destilliertem Wasser auf 10 ccm. Ein eventueller Überschuß des Permanganats wird mit Ammoniak und Ammonoxalat zersetzt. Nun verdampft man 5 ccm der farblosen Flüssigkeit zur Trockene und nimmt mit Wasser auf. Nach dem Filtrieren wird ein Teil des Filtrats mit dem Kolorimeter analysiert.

J. MURGULESCU.

Eine neue Schnellmethode zur makro- und mikrochemischen Bestimmung des Kupfers. Von G. SPACU und G. SUCIU. *Bull. Soc. Scien. de Cluj (Rumänien), T. IV, 1, 515.*

Der Methode liegt die von den Autoren dargestellte unlösliche Komplexverbindung (HgJ_4) (Cu en_2) zugrunde. Die neutrale oder schwachsaure Kupferlösung wird zunächst tropfenweise mit einer Äthylendiaminlösung bis zur Blauviolettfärbung versetzt. Die Farbe tritt infolge der (Cu en_2)-Ionen auf. (Zu stark saure Lösungen werden vorher mit Ammoniak neutralisiert.) Jetzt fügt man für je 100 ccm der Lösung 2 g Jodkalium und 1 bis 1,5 g Rhodanammonium hinzu, erhitzt zum Sieden und fällt mit einer aus Quecksilberchlorid und einem geringen Überschuß an Jodkalium dargestellten Merkurikaliumjodidlösung (HgJ_4) K_2. Das hinzugefügte Rhodanammonium soll das Reaktionsprodukt — einen weißen Niederschlag — des Merkurikaliumjodids mit Äthylendiamin auflösen. Nach dem Erkalten filtriert man den gebildeten (HgJ_4) (Cu en_2) Niederschlag durch einen Berl. Porzellanfiltertiegel (A. KÖNIG, C_2 oder B_2), wäscht zunächst mit einem Waschwasser, das 0,1 g $HgCl_2$, 2 g KJ, 1 g NH_4SCN und zwei bis drei Tropfen Äthylendiamin auf je 100 ccm Wasser enthält, dann mit Alkohol und schließlich mit Äther aus, trocknet im Vakuum und wägt.

Das Kupfer kann nach der Methode auch in Gegenwart von Quecksilber bestimmt werden.

Zur Mikrobestimmung des Kupfers verfährt man genau so, wie es oben beschrieben wurde, nur benutzt man einen Mikrofiltertiegel und wägt auf der Mikrowaage.

Die zahlreichen tabellarisch zusammengestellten Analysenergebnisse beweisen die Genauigkeit der neuen Methode. J. MURGULESCU.

Eine neue Schnellmethode zur makro- und mikrochemischen Bestimmung des Wismuts. Von G. SPACU und G. SUCIU. *Bull. Soc. Scien. de Cluj (Rumänien), T. V. 1, 7.*

Die Verfasser benutzen in der vorgeschlagenen Methode die von ihnen darge-

stellte unlösliche Komplexverbindung (BiJ_4) (Co en$_3$)J zur makro- und mikrochemischen Bestimmung des Wismuts. Dabei verfährt man wie folgt:

Die schwach salzsaure, zum Sieden erhitzte, 0,01 bis 0,01 g Wismut enthaltende Lösung wird mit Kaliumjodid im Überschuß, dann mit einer konzentrierten, ebenfalls zum Sieden erhitzten Lösung von Kobaltäthylendiaminchlorid (Co en$_3$) $Cl_3 . 3H_2O$ versetzt. Letzteres wird nach JÖRGENSEN (Journ. prakt. Chem., *39*, 8) dargestellt und vorher mit einer kleinen Menge Jodkalium in Kobaltäthylendiaminjodid (Co en$_3$) J_3 überführt. Beim allmählichen Abkühlen fällt die Komplexverbindung (BiJ_4) (Co en$_3$) J als goldroter, lamellarisch kristallisierter Niederschlag aus. Man filtriert durch einen Porzellanfiltertiegel, wäscht zunächst mit einer Waschflüssigkeit, die 0,1 g Kaliumjodid und 0,1 g Kobaltäthylendiaminchlorid auf je 100 ccm Wasser enthält, dann mit Alkohol und schließlich mit Äther aus, trocknet im Vakuum und wägt. Der Säuregehalt soll zweckmäßig 2 ccm HCl (D = 1,19) auf 100 ccm Lösung nicht überschreiten; ist die Säurekonzentration größer, so muß der Jodkaliumüberschuß 2 bis 3% betragen.

Zur mikrochemischen Bestimmung verfährt man genau so, wie es oben beschrieben wurde. Dabei wird ein Mikrofiltertiegel und eine Mikrowaage benutzt.

Die Verfasser geben zahlreiche, genaue, nach der neuen Methode erhaltene Analysenergebnisse. J. MURGULESCU.

Über mikroanalytische Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes. Von K. LINDENFELD. *(Rocnilci chemji 1930, B. X, H. 1, S. 84.)*

Der Verfasser beschreibt eine Methode der Mikroelementaranalyse des Kohlenstoffes und Wasserstoffes, welche er schon seit einigen Jahren mit Vorteil anwendet.

Zur Absorption der Verbrennungsprodukte gebraucht man die Vorrichtungen von BLUMER, welche gemäß der Beobachtungen des Verfassers einfacher im Gebrauche sind als die Absorptionsröhrchen nach PREGL. Dank ihrer Konstruktion bleibt das Gewicht der BLUMER'schen Vorrichtungen lange unveränderlich. Die Verfahrungsweise mit diesen Vorrichtungen beseitigt die Bedingung, welche durchaus notwendig ist, wenn man die PREGL'schen Röhrchen gebraucht, nämlich, daß die Temperatur in dem Waagezimmer dieselbe sein muß wie im Zimmer, wo die Verbrennung Platz findet, oder sogar noch höher. Schließlich setzen die BLUMER'schen Vorrichtungen, wenn sie entsprechend gefüllt sind, dem Durchgange der Gase einen geringeren Widerstand entgegen. Dies ist auch die Ursache, warum der Verfasser nicht genötigt war, die Mariotte'sche Flasche zu gebrauchen.

In das Verbrennungsrohr, welches man nach PREGL'schen Angaben füllt, setzt man ein Schiffchen (20 mm) mit Bimsstein und Ceroxyd ein, diese Substanzen wirken als Kaktalysatoren. Vor das Schiffchen bringt der Verfasser eine kleine Spirale aus Platinblech ein, welche durch einen speziellen Brenner erwärmt wird, insbesondere bei Substanzen, die beim Verbrennen aus dem Schiffchen leicht herausgeschleudert werden. Der lange Brenner von PREGL ist durch drei Brenner mit flachen Kronen ersetzt. Es gelingt auf diese Weise, die Wärme des ganzen Rohres, bezw. einzelner Teile desselben zu regulieren. Die Verbrennung erfolgt im Sauerstoffstrome. Zum Aufbewahren des Sauerstoffes und zum Regulieren des

Druckes gebraucht man eine spezielle Vorrichtung von SCHOELLER. Die Absorptionsapparate werden mit dem Sauerstoff gewogen.

Zur Verbindung der Absorptionsapparate miteinander und mit dem Verbrennungsrohre verwendet der Verfasser Kautschukschlauchstücke nach PREGL.

MYSONA.

Die Bestimmung von Calcium und Magnesium durch Titration in einer Probe. Von K. L. MALJAROW. *Journ. Russ. phys.-chem. Ges.*, **62**, *1529—31 (1930).* (Mikrochem. Labor. der I. Staatsuniv. Moskau.)

Die Lösung der Chloride oder Sulfate des Calciums und Magnesiums muß frei von Ammoniumsalzen sein und nicht mehr als 0,015 g CaO + MgO in 50 cm³ enthalten. Die schwachsaure, heiße Lösung wird mit Methylorange versetzt und mit gesättigter Natriumoxalatlösung gefällt, bis die rosa Färbung in die gelbe umschlägt. Man gibt dann zur Lösung Phenolphthalein und man fällt das Mg mit einem geringen Überschuß von 5% KOH in der Siedehitze. Nach dem Absetzen des Niederschlages wird die noch heiße Lösung durch einen GOOCH-Tiegel filtriert und der Niederschlag mit ausgekochtem Wasser (CO_2!) schnell gewaschen. Der Tiegel wird in einem ERLENMAYER-Kolben gesetzt und mit Wasser und einer aliquoten Menge 0,1-n H_2SO_4 bis zur vollen Auflösung des Niederschlages gekocht. Die überschüssige Säure wird mit 0,2-n KOH heiß titriert, daraus Mg berechnet. Die Lösung mit 10% H_2SO_4 versetzt, mit Wasser verdünnt und mit $KMnO_4$ titriert, ergibt Ca.

Die Genauigkeit der Methode ist nicht sehr hoch, wohl aber für manche praktische Zwecke zureichend.

EUGEN SCHILOW.

Kalorimetrische Bestimmung kleiner Wolframmengen. Von A. PETROWSKI. *Journ. Chem. Ind. (russ.)*, **7**, *905—07 (1930).*

Die Methode ist auf dem Kolorimetrieren der roten Lösungen von vierwertigem Wolfram begründet, welche beim Reduzieren von verdünnten Wolframsäurelösungen in bestimmten Bedingungen entstehen.

Die Standardlösung enthält 1,7936 g $Na_2WO_4 . H_2O$ im Liter, d. h. 1 mg W in 1 cm³. Das Salz wird in 10 cm³ H_2O gelöst, mit 250 cm³ H_3PO_4 (d = 1,7) gut vermischt und mit HCl (d = 1,19) bis 1 Liter aufgefüllt. Bei der Analyse wird diese Lösung mit H_3PO_4 und HCl im Volumverhältnis 1 : 3 verdünnt.

Für die Wolfram-Bestimmung löst man die Probe in H_3PO_4 (d = 1,7) in der Hitze. Die Lösung wird in ein Reagenzglas gebracht, mit H_3PO_4 nachgespült und mit konz. Salzsäure verdünnt. Die Endlösung muß auf je 1 mg W nicht weniger als 0,25 cm³ H_3PO_4 und 0,75 cm³ HCl und nicht mehr als das Zehnfache dieser Mengen enthalten. 0,1 mg W in 1 cm³ ergibt noch eine gut ablesbare, beständige Färbung.

Es ist ratsam, die Reagenzgläser vom Durchschnitt 1 bis 1,5 cm anzuwenden, bei größerem Durchschnitt kann die reduzierte W-Lösung infolge der Oxydation von oben blau werden.

Zu einer Bestimmung nimmt man am besten 2 cm³ Lösung.

Aus der Standardlösung wird eine Reihe von Vergleichslösungen bereitet, die 0,1 bis 1 mg W in 1 cm³ enthalten. Die Probe und Vergleichslösungen werden in

der Kälte mit 0,3 bis 0,5 g granuliertem Blei versetzt und geschüttelt. Nach zehn Minuten werden die Färbungen verglichen. Ohne Schütteln kann der Vergleich nach zwei Stunden erfolgen. Nach längerem Stehen werden die Färbungen blaß. Als beständige Vergleichslösungen können auch Fuchsin, Methylrot und insbesondere Phenolphthaleinlösungen dienen.

Die Belegsanalysen und die Genauigkeitsangaben fehlen im Artikel.

Nb, Ti (in der Kälte) und geringe Mengen von Mo stören die Bestimmung nicht. Bei etwas größerer Beimenge von Mo wird die Lösung trübe. In diesem Fall muß man die Lösung nach dem Reduzieren bis zu beginnendem Sieden (aber nicht weiter) erhitzen: die Trübung verschwindet. Ti ergibt in diesen Bedingungen eine beständige, in der Hitze (Unterschied von Mo) rosa Färbung. V stört die Bestimmung von Mo, doch werden diese Elemente beim systematischen Gang der Analyse voneinander getrennt. EUGEN SCHILOW.

Über eine neue Methode der Registrierung des Durchsprungmomentes bei Untersuchung der dynamischen Aktivität der Absorbentien. Von M. M. DUBININ, L. A. SOLOWIEW und G. K. SCHILIN. *Journ. Russ. phys.-chem. Ges.*, **62**, *1953—56 (1930)*. (Chemisch-Techn. Hochschule zu Moskau.)

Zum Nachweis von Chlorspuren in Gasen bei Messungen der Absorptionsfähigkeit der Kohlen empfehlen die Verfasser folgende Vorrichtung.

Die Spitze der inneren Röhre in einer Drechselflasche wird um 90° umgebogen, so daß vom Boden der Flasche ein Abstand von etwa 1,5 cm eingehalten wird. Ein Streifen von Filtrierpapier wird auf der Spitze so befestigt, daß Papier die Öffnung der Röhre bedeckt und den Boden der Flasche berührt. Auf den Boden der Drechselflasche wird eine 1 cm hohe Schicht KJ-Stärkelösung eingegossen. Beim Durchströmen von chlorhaltigen Gasen durch die Drechselflasche entsteht auf dem Papierstreifen ein blauer Fleck. Dieses Verfahren ist viel empfindlicher als das gewöhnliche Beobachten der Erscheinung der blauen Farbe in der Lösung. EUGEN SCHILOW.

Zur Methodik der Bestimmung von kleinen Chlorkonzentrationen. Von W. N. KOLITSCHEWA und R. W. TEISS. *Journ. Russ. phys.-chem. Ges.*, **62**, *1957—73 (1931)*. (Institut für Arbeitsschutz, Moskau.)

Die Verfasser untersuchen verschiedene Methoden zur Bestimmung von kleinen Konzentrationen des freien Chlors (bezw. Hypochlorits) in wässrigen Lösungen.

Zur nephelometrischen Methode der Chlorbestimmung wurden Nephelometer von KOBER und von KLEINMANN angewandt; das letztere ist genauer. Bei genauen Messungen darf das Verhältnis der zu vergleichenden AgCl-Konzentrationen 1 : 2 nicht übersteigen. Die Genauigkeit der nephelometrischen Methode beträgt etwa 1% bei Konzentrationen bis zu 0,010 mg KCl im Liter.

Die potentiometrische Bestimmung von Chlorid nach HAHN und WEILER (Ztschr. anal. Chem., **69**, 417 [1926]) und nach HAHN und FROMMER (Ztschr. phys. Chem., **127**, 1 [1927]) ist etwas sicherer und genauer als die nephelometrische. Die kleinste noch titrierbare Chloridmenge beträgt etwa 0,035 bis 0,040 mg. Diese Grenze kann man überschreiten, wenn man der Lösung eine

bekannte Chloridmenge zugibt und die zu suchende Chloridmenge aus der Differenz von zwei Bestimmungen findet. Mit diesem Kunstgriff kann man noch 0,014 mg Cl′ mit zureichender Genauigkeit bestimmen. Die Titrationen von noch kleineren Mengen sind mit großen Fehlern belastet.

Von den kolorimetrischen Methoden wurden die o-Tolidinmethode und die ALFTAN'sche p-Amino-dimethylanilin-Methode untersucht. Dieser Teil der Untersuchung wurde schon früher in Hygiene, Gefahrlos. u. Path. der Arbeit (russ.), 4, 50—57 (1930) veröffentlicht und in Mikrochemie, **IX**, 185 (1930) referiert.

Die argentometrischen Methoden der Chlorbestimmung (FAJAN's Methode inbegriffen) sind für Titration von kleinen Chloridkonzentrationen unbrauchbar. Jodometrisch kann man Chlor nach zwei Verfahren bestimmen: 1. Die Reduktion mit Bikarbonat-Arsenitlösung und Titration mit Jod und 2. die Reduktion mit KI-Lösung und Titration mit Thiosulfat. Die jodometrischen Methoden können beim Gehalt von 0,015 bis 0,020 mg Cl in einer Probe angewandt werden. Die zulässigen Chlorkonzentrationen sind nicht kleiner als 0,00001-n. Befriedigende Resultate erhält man aber bei Konzentrationen von 0,00004 bis 0,0001-n und höher.

Zu den Zwecken der praktischen Kontrolle sind beide oben angeführten kolorimetrischen Methoden zu empfehlen. Jodometrische Methoden sind umständlicher, indem sie die größeren Lösungsmengen erfordern. Nephelometrische und potentiometrische Methoden können als Standardmethoden dienen.

EUGEN SCHILOW.

Über eine kolorimetrische Bestimmung von Terpentindämpfen in der Luft. Von J. M. KORENMAN. *Journ. Chem. Ind. (russ.)*, **7**, *802—05 (1930)*. (Labor. des Odessaer Arbeitsamtes.)

BOGATSKY und BIBER (Journ. Chem. Ind. [russ.], 5, 645 [1928]) haben zur kolorimetrischen Bestimmung von Terpentin die Farbreaktion mit Vanillin von ROSENTHALER (Ztschr. anal. Chem., 44, 292 [1905]) vorgeschlagen. In vorliegender Arbeit stellt der Verfasser fest, daß die Methode ungenau ist, da verschiedene Terpentinsorten nicht gleiche Färbungen mit Vanillin geben. Die flüchtigen und nichtflüchtigen Teile von einer und derselben Terpentinsorte reagieren mit Vanillin auch nicht gleich. Darum ist es ohne Nutzen, wenn man bei hygienischen Luftuntersuchungen als Standard die Terpentinsorte nimmt, welche in gegebener Werkstätte benutzt wird. EUGEN SCHILOW.

Über Indikatoren zur qualitativen und quantitativen Bestimmung der überschüssigen Säure. Von P. P. SASANOW und W. A. BLINOW. *Journ. Chem. Ind. (russ.)*, **7**, *38—41 (1930)*.

Die direkte Titrierung von überschüssiger Säure in Anilinsalz ist wegen des sehr ungenauen Umschlagspunktes nicht zweckmäßig. Bessere Resultate erhält man bei Anwendung von Indikatorpapieren. Das Tüpfelverfahren ist dabei empfindlicher als das Eintauchen des Papierstreifens in die Lösung. Die Konzentration der Indikatorlösung, die zur Bereitung des Papiers angewandt wird, ist von großer Bedeutung für die Empfindlichkeit des Papiers. Fuchsinpapier ist wenig

empfindlich und Methylviolettpapier nicht viel besser. Kristallviolettpapier, mit 0,1% Farbstofflösung imprägniert, zeigt in sehr konzentrierten Lösungen von Anilinsalz einen scharfen Umschlag bei Anwesenheit von 0,25 bis 0,5% überschüssiger Säure. 0,1% Kongopapier zeigt 0,25 bis 0,5% überschüssige Säure bei allen Konzentrationen von Anilinsalz von 90 g im Liter bis zu gesättigten Lösungen.

Über die quantitative Bestimmung des Säureüberschusses in Anilinsalz siehe das folgende Referat. EUGEN SCHILOW.

Zur Frage über Schwarzanilinfarben nach Prudhomme-Verfahren. Von P. P. SASANOW und N. N. PETROWA. *Bull. des Textiltrusts zu Iwanowo-Woznessensk, 28—36 (1928).*

Aus dem Artikel ist folgendes Verfahren zur quantitativen Bestimmung freier Salzsäure in Anilinsalz bemerkenswert.

Zur Analyse sind notwendig: 1. ein Satz von Papierstreifen, die mit Kongorotlösungen von verschiedenen Konzentrationen (von 0,1 bis 1 g Farbstoff im Liter) imprägniert sind; 2. ein Satz von Anilinsalzlösungen, welche 90 g Anilinsalz = 65 g Anilin und verschiedene Mengen von freiem Anilin, bezw. freier Salzsäure enthalten. Die zu untersuchende Lösung wird auf die Konzentration 65 g Anilin im Liter möglichst genau gebracht.

Je ein Tropfen der fraglichen und der Vergleichslösung werden nebeneinander auf Indikatorpapier gebracht und verglichen. Für saure Anilinsalzlösungen sind schwach gefärbte Papierstreifen zu verwenden, für basische Lösungen — stark gefärbte Papiere. Nach wenigen Proben findet man die Vergleichslösung, welche am besten der fraglichen entspricht.

Die Methode erlaubt, den Säureüberschuß im Anilinsalz mit der Genauigkeit von 2 bis 9% zu bestimmen. EUGEN SCHILOW.

Der Nachweis von Bromiden durch die Tropfenmethode. Von A. W. PAWLINOWA. *Ukrainer Chem. Journ. (russ.), 5, 231—32 (1930).*

Das Verfahren beruht darauf, daß Bromide durch ein Gemisch von HNO_2 + + H_2O_2 zu freiem Brom oxydiert werden. Das letztere wird mit Fluoreszein nachgewiesen.

Zum Nachweis wird mit alkalischer Fluoreszeinlösung imprägniertes trockenes Filtrierpapier angewendet, auf welches ein Tropfen einer Lösung aufgetragen wird, die in bezug auf $NaNO_2$ 5- bis 10%ig und auf H_2O_2 3%ig ist. Daneben kommt ein Tropfen verdünnter Schwefelsäure und an der Stelle der Vereinigung beider Tropfen — ein Tropfen der fraglichen Lösung. Bei Anwesenheit von größerer Bromidmenge erscheint sofort ein rosa Fleck von Eosin. Ist die vorhandene Bromidmenge gering, so muß man den Fleck mit NH_3-Dämpfen behandeln.

0,003 mg KBr können so nachgewiesen werden.

Chloride stören nicht. Bei Anwesenheit von Jodiden muß man den Jodfleck mit konz. Thiosulfatlösung entfärben und darauf mit NH_3-Dämpfen behandeln. Die Empfindlichkeit der Reaktion auf Bromid wird dabei stark vermindert.

EUGEN SCHILOW.

Gleichzeitiger Nachweis von Anionen CNS′ und $Fe(CN)_6^{····}$ durch Tropfenmethode. Von A. W. PAWLINOWA und T. N. BACH. *Ukrainer Chem. Journ. (russ.)*, **5**, *233—34 (1930)*. (Pharm. Technikum zu Winniza.)

Auf Filtrierpapier wird ein Tropfen $FeCl_3$, ein Tropfen H_2SO_4 und ein Tropfen fraglicher Lösung gebracht. In Gegenwart von $Fe(CN)_6^{····}$ und CNS′ erscheint in der Mitte ein blauer Fleck von Berlinerblau, umrandet von einem roten Ring von $Fe(CNS)_3$. Die Reaktion wird empfindlicher, wenn nach dem Auftragen der fraglichen Lösung der Papierstreifen über Flamme getrocknet wird. (Diese Reaktion ist bereits von G. GUTZEIT (Helv. chim. acta, **12**, 829 [1929]) beschrieben worden. Anm. d. Red.) EUGEN SCHILOW.

Die Abhängigkeit der Empfindlichkeit der Tropfenmethode von der Papiersorte. Von A. W. PAWLINOWA und T. N. BACH. *Ukrainer Chem. Journ. (russ.)*, **5**, *235—36 (1930)*. (Pharm. Technikum zu Winniza.)

Es wird gezeigt, daß der Nachweis von $K_4Fe(CN)_6$ durch $FeCl_3$ nach der Tropfenmethode von der Papiersorte abhängt; auf aschefreiem Schleicher-&-Schüll-Filter kann man leicht n/8445-$K_4Fe(CN)_6$ nachweisen, auf gewöhnlichem nur n/5000.

EUGEN SCHILOW.

Bücherschau.

Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen; theoretische Grundlagen und praktische Ausführung. Von FRITZ FEIGL. X und 387 Seiten. Mit 12 Fig. im Text und 2 farbigen Tafeln. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1931. Preis brosch. Mk. 26.40, geb. Mk. 28.—.

Dieses ebenso interessante wie bedeutungsvolle Buch ist wohl eine lückenlose Widerlegung der anscheinend unter früheren Generationen gangbar gewesenen Auffassung, daß die qualitative Analyse der gewöhnlichen Elemente die Grenze ihrer Leistungsfähigkeit so gut wie erreicht habe. Da FEIGL an der Widerlegung dieser Behauptung so überwiegend hervorragend beteiligt ist, hat es große Bedeutung, daß gerade er eine zusammenfassende Übersicht über das viele Neue — worunter sich auch sehr viel prinzipiell Neues befindet — gegeben hat. Es liegt in Natur der Sache, daß das Werk an erster Stelle die vielen neuen Reaktionen seiner eigenen Forschungsarbeit und die von ihm andern Reaktionen verliehene Verbesserung der Ausführung enthält; daneben sind aber auch die Leistungen anderer (DENIGÈS, EEGRIWE, KOLTHOFF, TANANAEFF u. a.) auf demselben Gebiete ausgiebig berücksichtigt.

Das Buch ist in einen theoretischen und einen speziellen Teil eingeteilt. Der erste beginnt mit allgemeinen Betrachtungen über Reaktionen und Reagenzien, ihrer Auswertbarkeit, Empfindlichkeit und Spezifität. Dann folgt nach einer Übersicht über die wichtigsten komplexchemischen Verbindungstypen eine ausführliche Besprechung über die Art und Weise der Ausnützung der Bildung komplexchemischer Verbindungen für analytische Zwecke, und zwar sowohl derart, daß die Reaktivität solcher Verbindungen manchmal höher als die der einzelnen Bestandteile sein kann, wie auch auf Grund des Gegenteils, wodurch vielfach störende Elemente unschädlich gemacht werden können. Unter dem Begriff von induzierten Reaktionen faßt Verfasser nicht allein alles hierunter im allgemeinen in der physikalischen Chemie Verstandene, sondern verallgemeinert alle die Umstände zusammen, die verursachen können, daß eine bestimmte Reaktion bei Anwesenheit gleichartig reagierender Stoffe anders verläuft, als es ohne sie der Fall sein würde. Das nächste Kapitel: „Über die spezifische Wirksamkeit organischer Verbindungen als Folge bestimmter Atomgruppen" lüftet ein wenig den Schleier, der bisher das Geheimnis der Möglichkeit des Auffindens so schöner, neuer organischer Reagenzien durch ihn u. a. verhüllt hatte. Der theoretische Teil schließt mit Beschreibung der Ausnützung von Kapillarerscheinungen bei der Tüpfelanalyse, die meistens auf Filtrierpapier ausgeführt wird.

Der spezielle Teil beginnt mit allgemeinen Bemerkungen zur Tüpfelanalyse und

der dabei erforderlichen Behelfe, um dann eine Übersicht über viele in der jüngsten Literatur veröffentlichte Reaktionen der einzelnen Metalle und Säuren zu geben. Daß diese nicht lückenlos ist, liegt in der Natur der Sache begründet. Man darf wohl annehmen, daß ein so hervorragender Kenner wie FEIGL absichtlich viel ausgeschaltet hat, was doch unverwendbar oder überflüssig ist. Bei jedem Ion ist die Ausführung der Reaktion neben der erreichbaren Erfassungsgrenze und Grenzkonzentration deutlich so angegeben, daß nach meiner Meinung ein im übrigen über hinreichende analytische Erfahrung verfügender Laie auf diesem Sondergebiete sofortigen Erfolg erwarten darf. Das Kapitel „Systematische Aufsuchung durch Tüpfelreaktionen" ist sehr knapp gehalten. Vielleicht unterschätzt der Verfassser das schon jetzt auf diesem Gebiete Erreichbare. Zahlreiche Sonderanwendungsarten, vielfache Vorbilder für Spurensuche und eine tabellarische Übersicht sowie zwei Farbtafeln beschließen das Werk.

*

Daß das Buch wirklich eine in der analytischen Literatur empfindlich gefühlte Lücke ausfüllt, kann keinem Zweifel unterliegen. Die Veröffentlichungen über viele moderne Reaktionen sind so verstreut, daß nur wenige Interessenten Lust und Zeit für ihre Aufsuchung haben. Jetzt ist ein sehr großer Teil von all diesem Neuen in einem verständlich und anregend geschriebenen Buche zusammengefaßt, das gleichzeitig als Lehr- und Handbuch bei Laboratoriumsarbeiten dienen kann. Alle, denen die Entwicklung der qualitativen Analyse in moderne Bahnen zu Herzen geht, werden es freudig begrüßen und gebrauchen. Hoffentlich wird das derart der Fall sein, daß in absehbarer Zeit eine Neuauflage erscheinen kann.

C. J. VAN NIEUWENBURG.

Tecnica microchemica applicata alle ricerche biologiche e cliniche. Di LUIGI CONDORELLI. Napoli. Casa editrice libraria V. Idelson 1931. Mit 23 Figuren.

Im Vorwort betont G. ZAGARI, der Direktor der Internen Klinik in Neapel, daß in Italien eine buchmäßige Zusammenfassung der im Titel erwähnten Methoden für klinische Zwecke fehle und daß der Verfasser mit seinem Werke der klinischen Forschung einen wertvollen Dienst leiste. Das Buch bringt in einem allgemeinen Teil zunächst einleitende Bemerkungen über Mikromethodik, sodann kurze, auf die Bedürfnisse der Kliniken berechnete Darstellungen über Messen, Wägen, Kolorimetrie, Titerlösungen, Indikatoren. Der spezielle Teil umfaßt in 54 Abschnitten die einzelnen im klinischen und biologischen Laboratorium in Anwendung kommenden Mikroverfahren zur Untersuchung von Sekreten, Exkreten, Geweben und einige für die Pharmakologie und Toxikologie wichtige Verfahren. Der Stoff ist klar, übersichtlich und mit großer Sachkenntnis angeordnet. Es sind die Literaturmethoden nicht nur kritisch verwertet, sondern auch durch Eigenforschungen ergänzt. Man muß daher der im Vorwort ausgesprochenen Ansicht ZAGARI's vom Werte des Buches in jeder Hinsicht beipflichten.

R. WASICKY.

Varia.

Prof. Dr. R. Wasicky, Wien, und **Prof. Dr. H. Lieb, Graz,** sind zu Mitgliedern des österreichischen Obersten Sanitätsrates, Wien, bestellt worden.

Die fünfte Hauptversammlung der Dechema, Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen E. V., findet gemeinsam mit der Hauptversammlung des Vereines deutscher Chemiker am 28. und 29. Mai 1931 in Wien statt.

Als Verhandlungsthema wurde „Trennen fester und flüssiger Stoffe" gewählt. Vortragsanmeldungen sind bis längstens 15. März 1931 bei der Hauptgeschäftsstelle der Dechema, Seelze bei Hannover, einzureichen.